

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR04/003239

International filing date: 15 December 2004 (15.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0314675  
Filing date: 15 December 2003 (15.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 11 March 2005 (11.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



PCT/FR 2004 / 003239

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

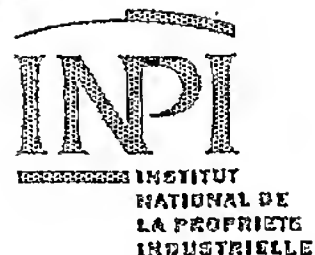
A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI.



## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

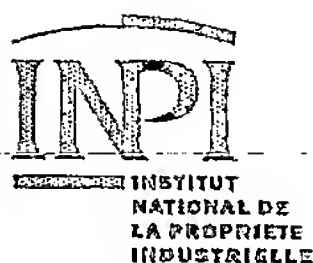


Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010801

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>15 DEC 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 34 8P</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0314675</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>15 DEC. 2003</b> PAR L'INPI		<b>Reservé à l'INPI</b> <input checked="" type="checkbox"/> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> RHODIA SERVICES BOITTIAUX Vincent Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie Coq 93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) R 03162 VB			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Polymères zwitterioniques comprenant des unités de type bétaine et utilisation de polymères zwitterioniques dans des fluides de forage.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		16 42 01 45 26	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	26, quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	91251 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 55 38 40 00 N° de télécopie (facultatif) 01 55 38 44 00	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> <b>S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2



REMISE <b>15 DEC 2003</b> <small>Réserve à l'INPI</small> DATE LIEU <b>75 INPI PARIS 34 8P</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0314675</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 © W / 010801
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		R 03162 VB
<b>6 MANDATAIRE</b> <i>(s'il y a lieu)</i>		
Nom		BOITTIAUX
Prénom		Vincent
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11909
Adresse	Rue	40, rue de la Haie Coq
	Code postal et ville	93 30 6 AUBERVILLIERS CEDEX
	Pays	01 53 56 54 02
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 53 56 54 10
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) BOITTIAUX Vincent Direction de la Propriété Industrielle 15/12/03		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 



## Polymères zwitterioniques comprenant des unités de type bétaine et utilisation de polymères zwitterioniques dans des fluides de forage

La présente invention a pour objet de nouveaux polymères comprenant des unités de type bétaine, ainsi que l'utilisation de polymères zwitterioniques dans des fluides de forage, notamment en tant qu'agent inhibiteur de gonflement d'argiles.

Lors d'opérations de forage de puits, notamment de puits destinés à récupérer des gisements sous-terrain de pétrole et/ou de gaz, on utilise des fluides de forage destinés à lubrifier, nettoyer et refroidir les outils de forage et la tête de forage, et/ou à évacuer la matière dégagée lors de forages (roches déblayées). Les fluides de forage sont aussi utilisés pour nettoyer le puits. Ils fournissent également la pression nécessaire à supporter le paroi du puits avant consolidation. Les fluides sont usuellement appelés «boues de forage». Après le forage, les parois du puits sont généralement consolidées par un matériau cimentaire.

Lors du forage, les parois de la roche, en particulier de roches argileuses sensibles à l'eau, ont tendance à gonfler. Des problèmes opérationnels sont liés à ces argiles. Le gonflement peut gêner l'écoulement du fluide ou le passage de l'outil de forage. De plus, le gonflement peut mener à une désagrégation de la paroi. Cette désagrégation peut causer des irrégularités dans le puits et ainsi créer des points de faiblesse mécanique.

D'autre part, la matière argileuse désagrégée est libérée dans le fluide et pose des problèmes de contrôle de la viscosité du fluide: les matières argileuses, notamment en présence d'une concentration importante en sels (saumure), ont tendance à augmenter fortement la viscosité. Cette augmentation est néfaste: si elle devient trop importante, les outils de forage sont endommagés. Le puits peut même être rendu inutilisable.

Par ailleurs, les roches argileuses déblayées peuvent avoir tendance à s'agréger dans le fluide de forage. On parle d'un phénomène d'accrétion. L'accrétion peut gêner la circulation des fluides, et peut bloquer mécaniquement la tête de forage (phénomène de «bit-balling»).

Pour résoudre ces problèmes, il est connu d'ajouter dans les fluides de forage des polymères destinés à consolider les parois («well bore consolidation»). On utilise ainsi de manière courante des polyacrylamides partiellement hydrolysés (PHPA, «partially hydrolyzed polyacrylamide»). On pense que ces polymères forment un film polymérique à la surface des parois, encapsulent plus ou moins les roches déblayées, et inhibent ainsi l'hydratation des argiles. Les performances de ces polymères sont toutefois limitées, car ils ont tendance à rendre les fluides trop visqueux à forte concentration. Les

performances de ces polymères sont de plus limitées dans des conditions de forage haute température haute pression (HTHP).

Par ailleurs, on sait que d'autres polymères peuvent être ajoutés dans des fluides de forage, par exemple pour moduler leur propriétés rhéologiques, notamment en présence de sels. Quelques études ont ainsi été menées sur des copolymères comprenant des unités de type bétaine, et souvent des unités acrylamides.

Ainsi, il est décrit dans le document WO 00/01746 (Institut Français du pétrole) des copolymères à base de d'acrylamide et de sulfobétaines ou de phosphobétaines. Il est indiqué dans ce document que ces copolymères sont efficaces comme agent viscosant, et comme agent modificateur des surface de particules en suspension.

Des législations de plus en plus contraignantes visent à limiter l'utilisation des polymères comprenant des unités acrylamides. De tels polymères ne pourront peut-être plus être utilisés dans certains pays, à plus ou moins brève échéance. Des solutions de remplacement sont nécessaires.

Le document US 5,026,490 décrit d'autres copolymères comprenant des unités sulfobétaine, et leur utilisation comme agent défloculant de boues de forage. Le document US 6,346,588 décrit d'autres copolymères comprenant des unités sulfobétaine, dont la formulation dans un fluide de forage est facilitée. Le document US 4,607,076 décrit d'autres copolymères comprenant des unités sulfobétaine, et leur utilisation comme agent viscosant en présence de saumure.

La présente invention propose un nouveau polymère comprenant des unités de type bétaine. Elle a également pour objet de proposer un polymère utilisable en tant qu'agent inhibiteur de gonflement des argiles et/ou en tant qu'agent réducteur de filtrat. L'invention propose en outre des solutions de remplacement aux polymères comprenant des unités acrylamides.

Ainsi l'invention propose un polymère zwitterionique, comprenant des unités comprenant un groupe bétaine, caractérisé en ce qu'il comprend:

- au moins 35% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine, le groupe bétaine comprenant un groupe cationique et un groupe anionique,
- et des unités alcoxylées de formule suivante:



dans laquelle:

- $\text{R}^6$  est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
- $\text{X}^2$  est un groupe de formule  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$  ou  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
- $n$  est un nombre entier ou moyen supérieur ou égale à 1,

-  $R^7$  est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe tristyrylphenyl.

L'invention concerne également un fluide de forage, et plus particulièrement un fluide de forage de puits pour de pétrole et/ou de gaz, comprenant le polymère.

5 L'invention concerne également l'utilisation d'un polymère zwitterionique comprenant au moins 35% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine, le groupe bétaine comprenant un groupe cationique et un groupe anionique, dans un fluide de forage, en tant qu'agent inhibiteur du gonflement des argiles, par exemple en tant qu'agent de consolidation de parois d'un puits ou d'inhibition de l'accrétion des roches  
10 forées déblayées. Le polymère peut aussi être utilisé en tant que réducteur de filtrats.

#### Polymère

Le polymère selon l'invention comprend au moins deux types d'unités. Il s'agit donc d'un copolymère. Le polymère est de préférence un copolymère statistique. Selon  
15 un mode de réalisation préférentiel, le polymère ne comprend pas d'autres unités que celles mentionnées. Le polymère est donc de préférence un copolymère binaire, par opposition à un terpolymère.

Sauf indications contraires, lorsqu'on parlera de masse molaire, il s'agira de la masse molaire moyenne en masse, exprimée en g/mol. Celle-ci peut être déterminée  
20 par chromatographie de perméation de gel aqueux (GPC), par diffusion de lumière (DDL ou encore MALLS), avec un éluant aqueux ou un éluant organique ( par exemple le diméthylacétamide, le diméthylformamide ...) selon la composition du polymère.

A titre de 1<sup>er</sup> groupe d'unités, le polymère comprend des unités comprenant un  
25 groupe bétaine qui comprend un groupe cationique et un groupe anionique. Au sein de ces unités, le nombre de charges positives est égal au nombre de charge négatives. Les unités sont électriquement neutres. Ces unités sont des unités zwitterioniques, le polymère est donc zwitterionique. Le polymère est ainsi généralement électriquement neutre, dans la mesure où les autres unités sont neutres. C'est le cas pour les unités  
30 polyalcoxylées présentes dans le polymère. La proportion en moles d'unités comprenant un groupe bétaine est d'au moins 35%.

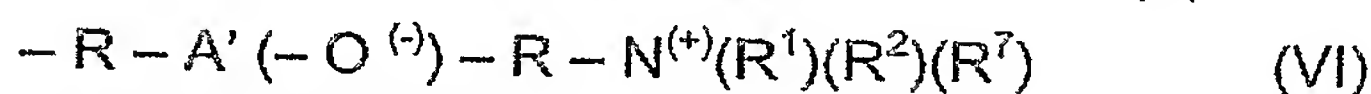
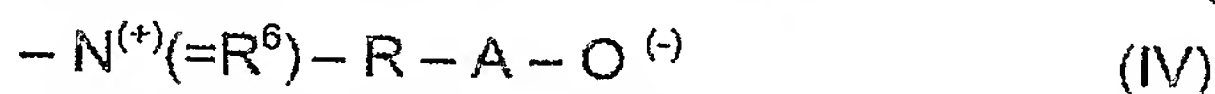
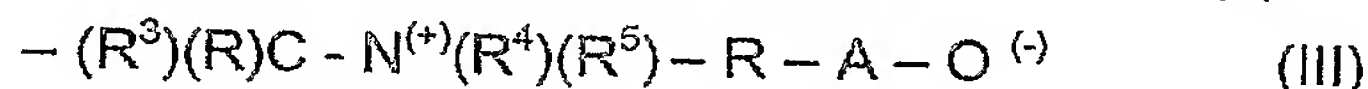
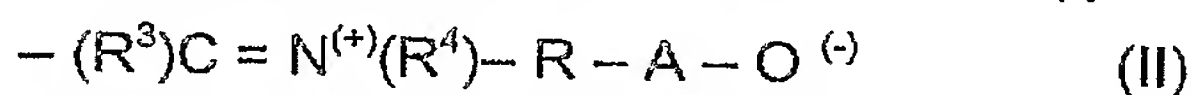
Le groupe bétaine présente une charge anionique permanente et une charge cationique permanente dans au moins une gamme de pH. Cette charge anionique permanente peut être apportée par un ou des anions carbonate, sulfonate,  
35 phosphate, phosphonate, phosphinate, éthénolates ... La charge cationique peut être apportée par un ou des cations onium ou inium de la famille de l'azote (cations



ammonium, pyrididium, imidazolinium), du phosphore (phosphonium, ...) ou du soufre (sulfonium, ...).

D'une manière préférentielle, les groupes bétaines sont des groupe pendants du polymère (ils sont disposés en peigne le long de la chaîne macromoléculaire du polymère).

Les groupes bétaines peuvent être représentés, dans le cas des cations de la famille de l'azote, par les formules (I) à (V) présentant une charge cationique au centre de la fonction et une charge anionique en extrémité de la fonction et de formule (VI) présentant une charge anionique au centre de la fonction et une charge cationique en extrémité de la fonction, suivantes :



- formules (I) à (IV) dans lesquelles:

- les symboles  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^5$ , semblables ou différents représentent un radical alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone, de préférence de 1 à 2 atomes de carbone

- les symboles  $R^3$  et  $R^4$  représentent des radicaux hydrocarbonés formant avec l'atome d'azote un hétérocycle azoté comportant éventuellement un ou plusieurs autres hétéroatomes, d'azote notamment

- le symbole  $R^6$  représente un radical hydrocarboné formant avec l'atome d'azote un hétérocycle azoté, saturé ou insaturé, comportant éventuellement un ou plusieurs autres hétéroatomes, d'azote notamment

- le symbole R représente un radical alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4 atome de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, ou un radical benzylène

- le symbole A représente  $S(=O)(=O)$ ,  $OP(=O)(=O)$ ,  $OP(=O)(OR')$ ,  $P(=O)(OR')$  ou  $P(=O)(R')$ , où  $R'$  représente un radical alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone ou un radical phényle

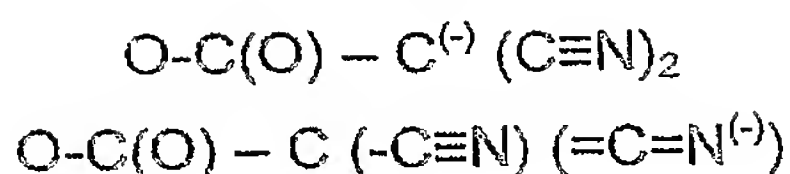
- formule (V) dans laquelle

- les symboles  $R^1$ ,  $R^2$  et R ont la définition donnée ci-dessus

- le symbole W représente une fonction éthénolate de formule



5



- formule (VI) dans laquelle,

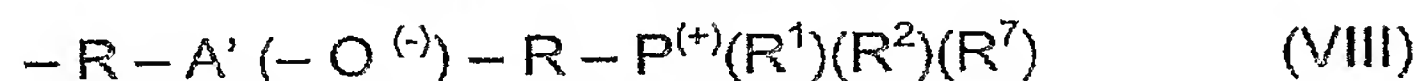
- les symboles  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$ , ont la définition donnée ci-dessus

5 - le symboles  $\text{R}^7$ , semblable ou différent de  $\text{R}^1$  ou  $\text{R}^2$ , représente un radical alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone, de préférence de 1 à 2 atomes de carbone

- le symbole  $\text{A}'$  représente  $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})-\text{O}-$ .

Dans le cas de cations de la famille du phosphore, on peut mentionner les

10 groupes bétaïnes de formules (VII) et (VIII):



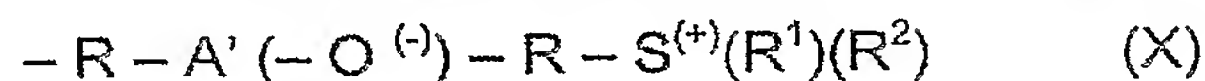
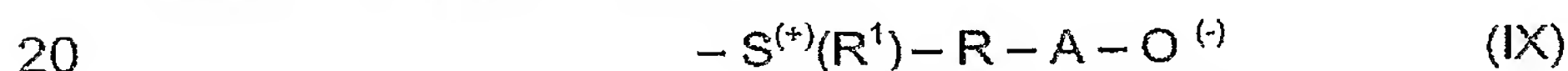
- formule (VII) dans laquelle les symboles  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}$  et  $\text{A}$  ont la définition donnée ci-dessus

15 - formule (VIII) dans laquelle

- les symboles  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^7$  et  $\text{R}$  ont la définition donnée ci-dessus

- le symbole  $\text{A}'$  représente  $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})-\text{O}-$

Dans le cas de cations de la famille du soufre, on peut mentionner les groupes  
bétaïnes de formules (IX) et (X):



- formule (IX) dans laquelle les symboles  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}$  et  $\text{A}$  ont la définition donnée ci-dessus

- formule (X) dans laquelle

- les symboles  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  et  $\text{R}$  ont la définition donnée ci-dessus

25 - le symbole  $\text{A}'$  représente  $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})-\text{O}-$ .

Les unités comprenant un groupe bétaïne et éventuellement les unités alcoxylées forment de préférence une chaîne hydrocarbonée polyalkylène (appelée aussi squelette) éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote ou de soufre.

30 Les groupes bétaïnes peuvent être reliés aux atomes de carbone d'une chaîne hydrocarbonée du polymère par l'intermédiaire notamment d'un motif hydrocarboné divalent ou polyvalent (par exemple alkylène ou arylène) éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, d'oxygène notamment, un motif ester, un motif amide, ou bien par un lien valentiel.

35 Dans le polymère, l'ensemble des unités comprenant un groupe bétaïne peut être constitué d'unités semblables ou différentes.

Le polymère peut notamment être obtenu par polymérisation radicalaire en solution aqueuse de monomères comprenant un monomère de formule



et de monomères comprenant un groupe bétaine éthyléniquement insaturé,

- 5 notamment de monomères éthyléniquement insaturés portant au moins un groupe bétaine de formule (I) à (X) ci-dessus.

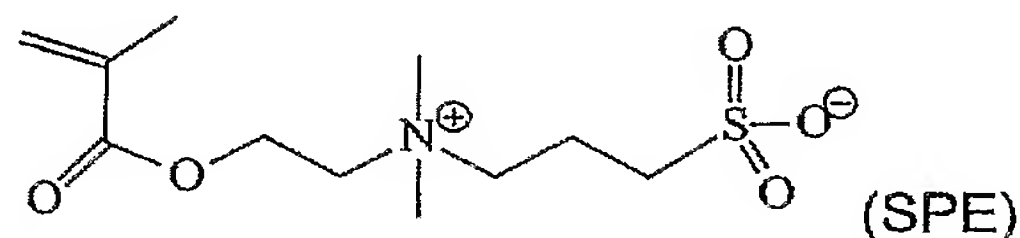
Lesdits monomères peuvent présenter, à titre d'exemple:

- un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés mono- ou poly-éthyléniquement insaturés (notamment vinyle, allyle, styrényle ...)
- 10 - un ou plusieurs radicaux esters mono- ou poly-éthyléniquement insaturés (notamment acrylate, méthacrylate, maléate ...)
- un ou plusieurs radicaux amides mono- ou poly-éthyléniquement insaturés (notamment acrylamido, méthacrylamido ...).

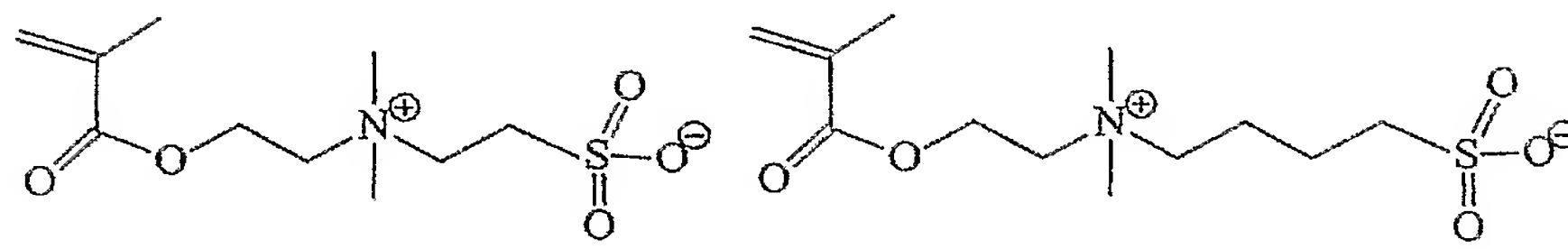
- 15 Les unités comprenant un groupe bétaine peuvent dériver d'au moins un monomère bétaine sélectionné dans le groupe constitué des monomères suivants:

- les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl acrylates ou méthacrylates, acrylamido ou méthacrylamido, comme:

- 20 - le sulfopropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate, commercialisé par RASCHIG sous le nom SPE :



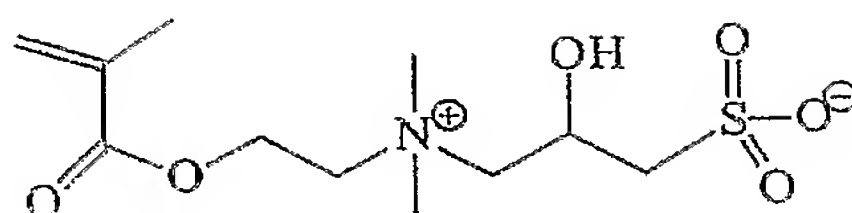
- 25 - le sulfoéthyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate et le sulfobutyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate:



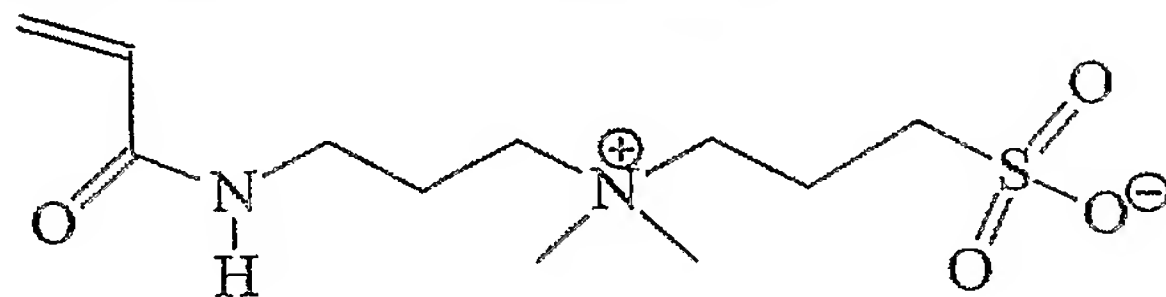
- 30 dont la synthèse est décrite dans l'article « Sulfobetaine Zwitterionomers based on n-butyl acrylate and 2-Ethoxyethyl acrylate : monomer synthesis and copolymerization behavior », Journal of Polymer Science 40, 511-523 (2002).

- le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate:

7

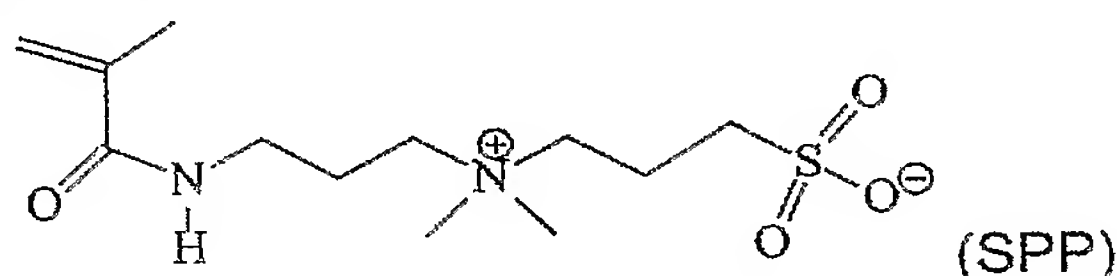


- le sulfopropyl diméthylammonium propyl acrylamide:

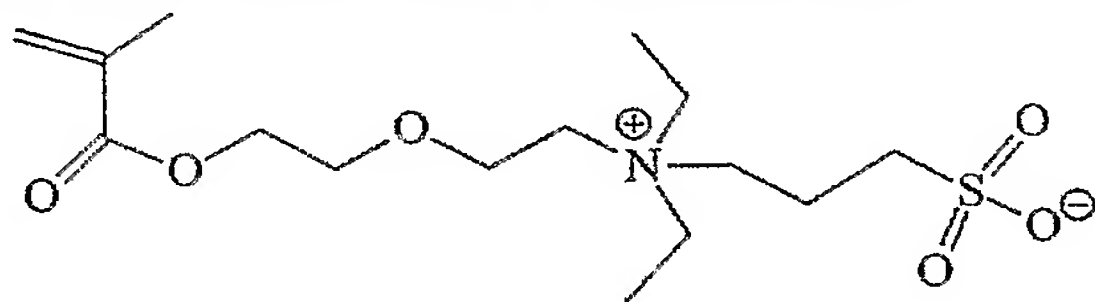


5 dont la synthèse est décrite dans l'article "Synthesis and solubility of the poly(sulfobetaine)s and the corresponding cationic polymers: 1. Synthesis and characterization of sulfobetaines and the corresponding cationic monomers by nuclear magnetic resonance spectra", Wen-Fu Lee and Chan-Chang Tsai, Polymer, 35 (10), 2210-2217 (1994).

10 - le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide, commercialisé par RASCHIG sous le nom SPP:



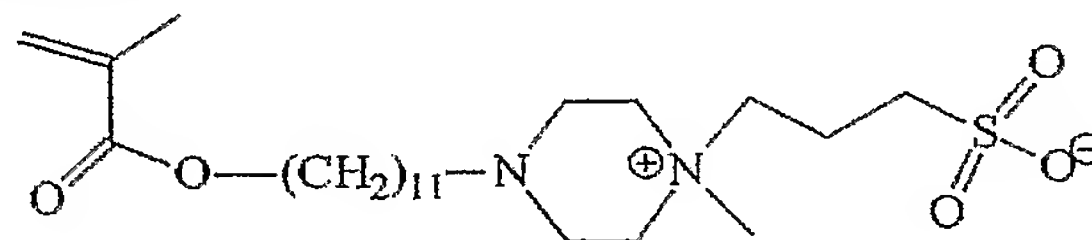
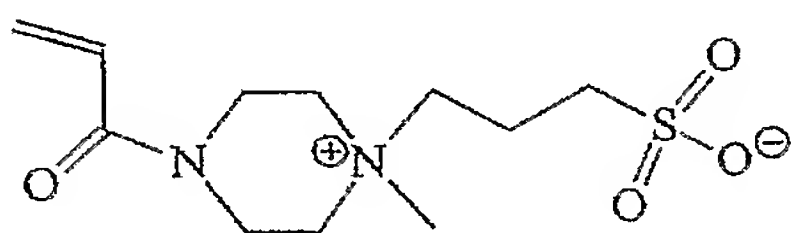
- le sulfopropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate:



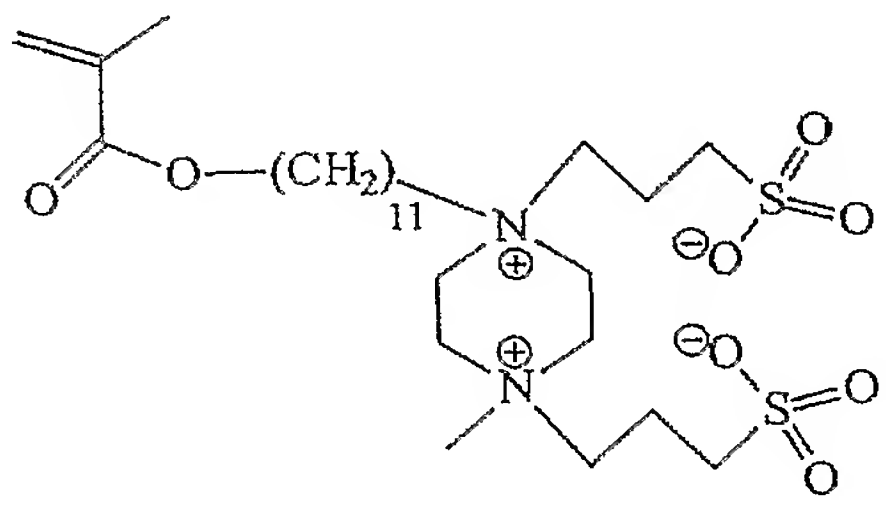
15 dont la synthèse est décrite dans l'article « Poly(sulphopropylbetaines) : 1. Synthesis and characterization », V. M. Monroy Soto and J. C. Galin, Polymer, 1984, Vol 25, 121-128.

- les monomères bétaines hétérocycliques , comme:

- les sulfobétaines dérivées de la pipérazine:



20



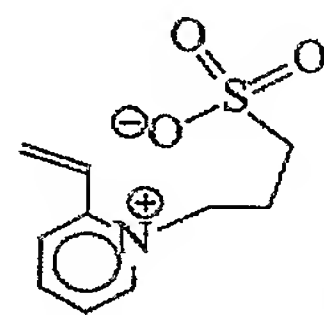


dont la synthèse est décrite dans l'article «Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers : Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts », P. Koberle and A. Laschewsky, *Macromolecules* 27, 2165-2173 (1994)

- les sulfobétaines dérivées des 2-vinylpyridine et 4-vinylpyridine, comme

5

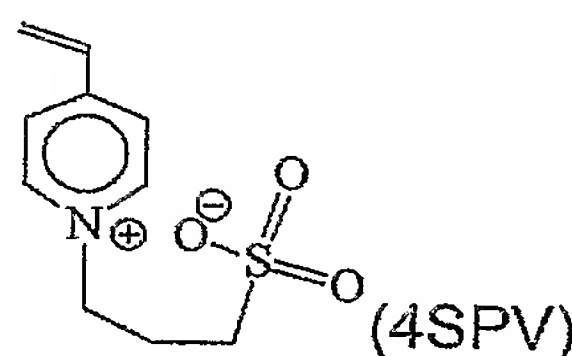
- la 2-vinyl (3-sulfopropyl) pyridinium bétaine (2SPV), commercialisée par RASCHIG sous le nom SPV,



(2SPV),

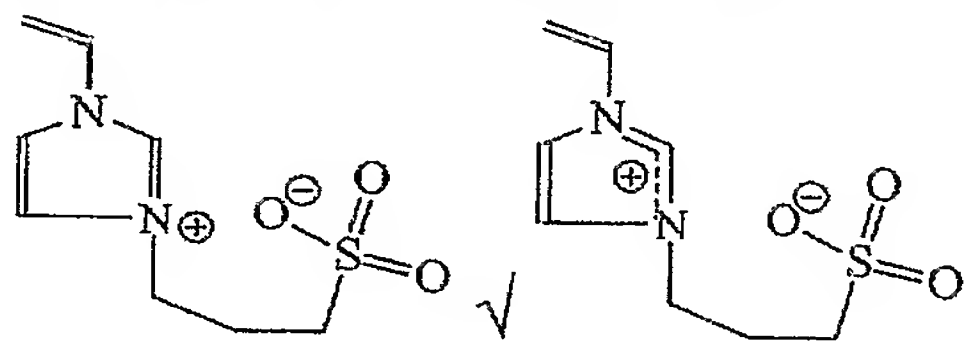
- la 4-vinyl (3-sulfopropyl) pyridinium bétaine (4SPV) dont la synthèse est décrite dans l'article «Evidence of ionic aggregates in some ampholytic polymers by transmission electron microscopy», V. M. Castaño and A. E. González, J. Cardoso, O. Manero and V. M. Monroy, *J. Mater. Res.*, 5 (3), 654-657 (1990):

10



(4SPV)

- la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium bétaine:



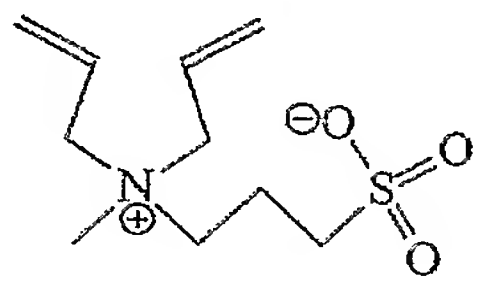
15

dont la synthèse est décrite dans l'article "Aqueous solution properties of a poly(vinyl imidazolium sulphobetaine)", J. C. Salamone, W. Volkson, A.P. Oison, S.C. Israel, *Polymer*, 19, 1157-1162 (1978)

- les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl allyliques, comme la

20

sulfopropyl méthyl diallyl ammonium bétaine:

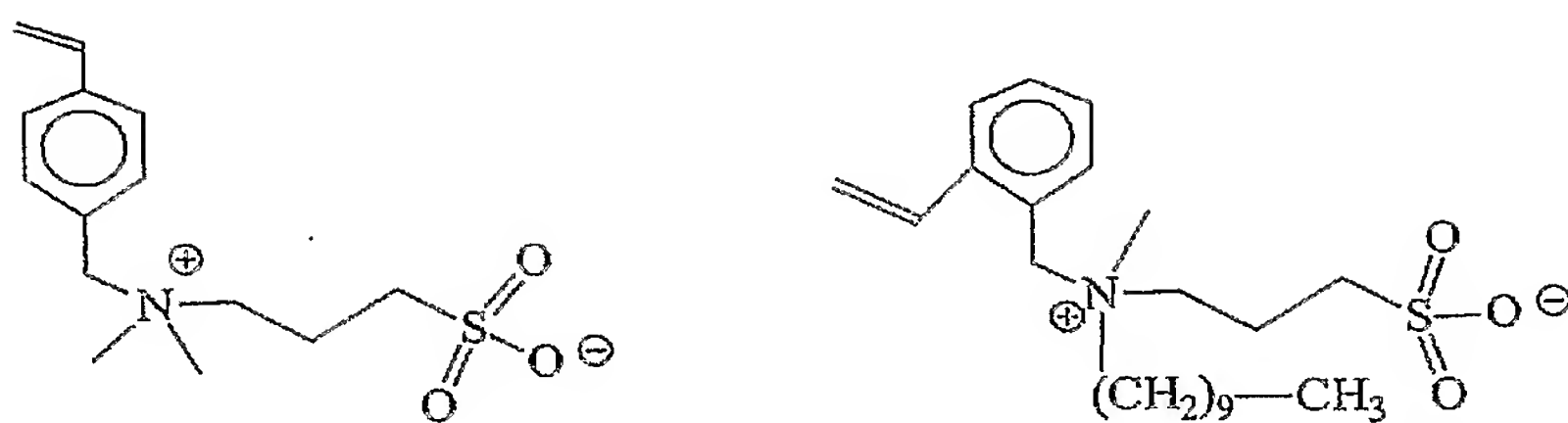


dont la synthèse est décrite dans l'article«New poly(carbobetaine)s made from zwitterionic diallylammonium monomers », Favresse, Philippe ; Laschewsky, Andre , *Macromolecular Chemistry and Physics* , 200(4), 887-895 (1999).

25

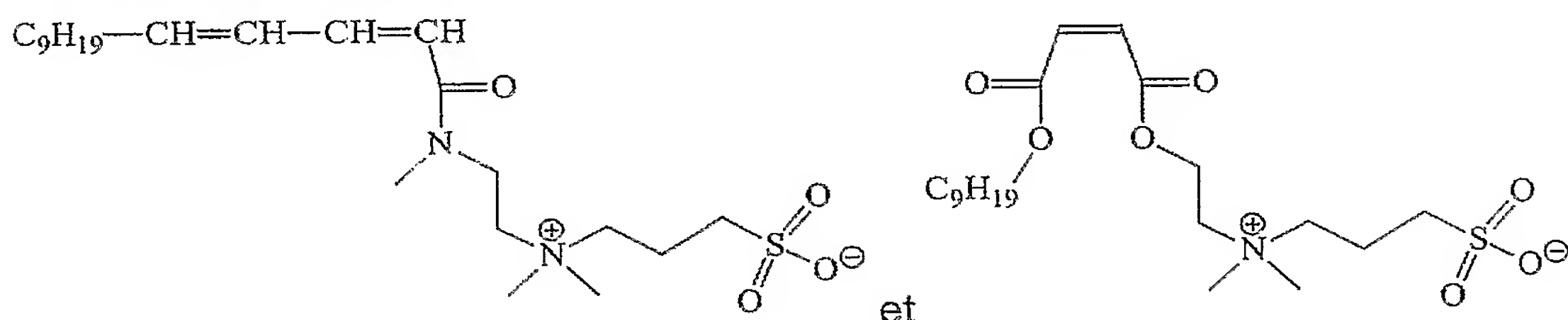
- les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl styréniques, comme:

9



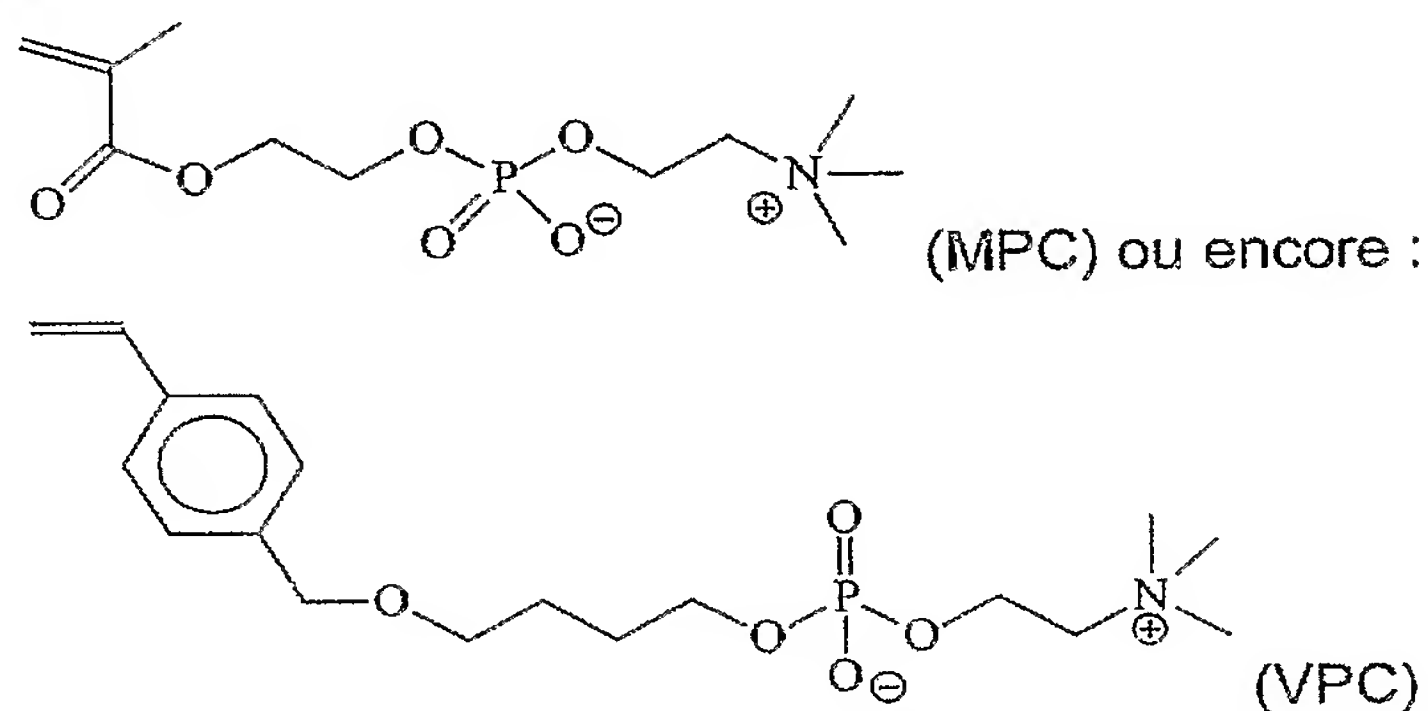
dont la synthèse est décrite dans l'article «Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers : Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts », P. Koberle and A. Laschewsky, *Macromolecules* 27, 2165-2173 (1994).

- 5 - les bétaines issues de diènes et d'anhydrides éthyléniquement insaturés comme:



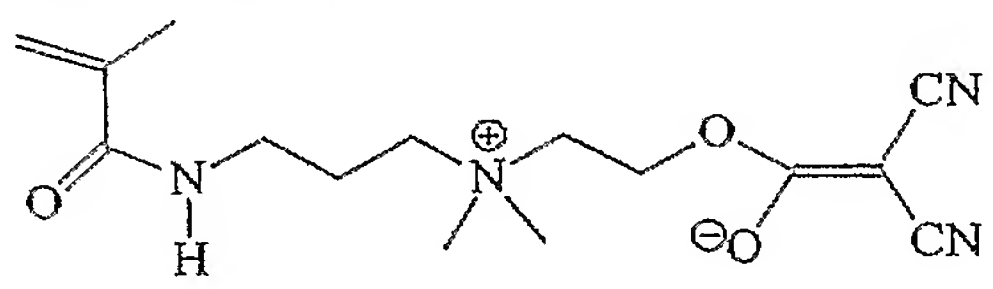
dont la synthèse est décrite dans l'article «Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers : Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts », P. Koberle and A. Laschewsky, *Macromolecules* 27, 2165-2173 (1994)

- 10 - les phosphobétaines, comme:



La synthèse du MPC et du VPC est décrite dans EP 810 239 B1 (Biocompatibles, Alister et al.)

- 15 - les bétaines issues d'acétals cycliques, comme le ((dicyanoéthanolate)éthoxy)diméthylammoniumpropylméthacrylamide:

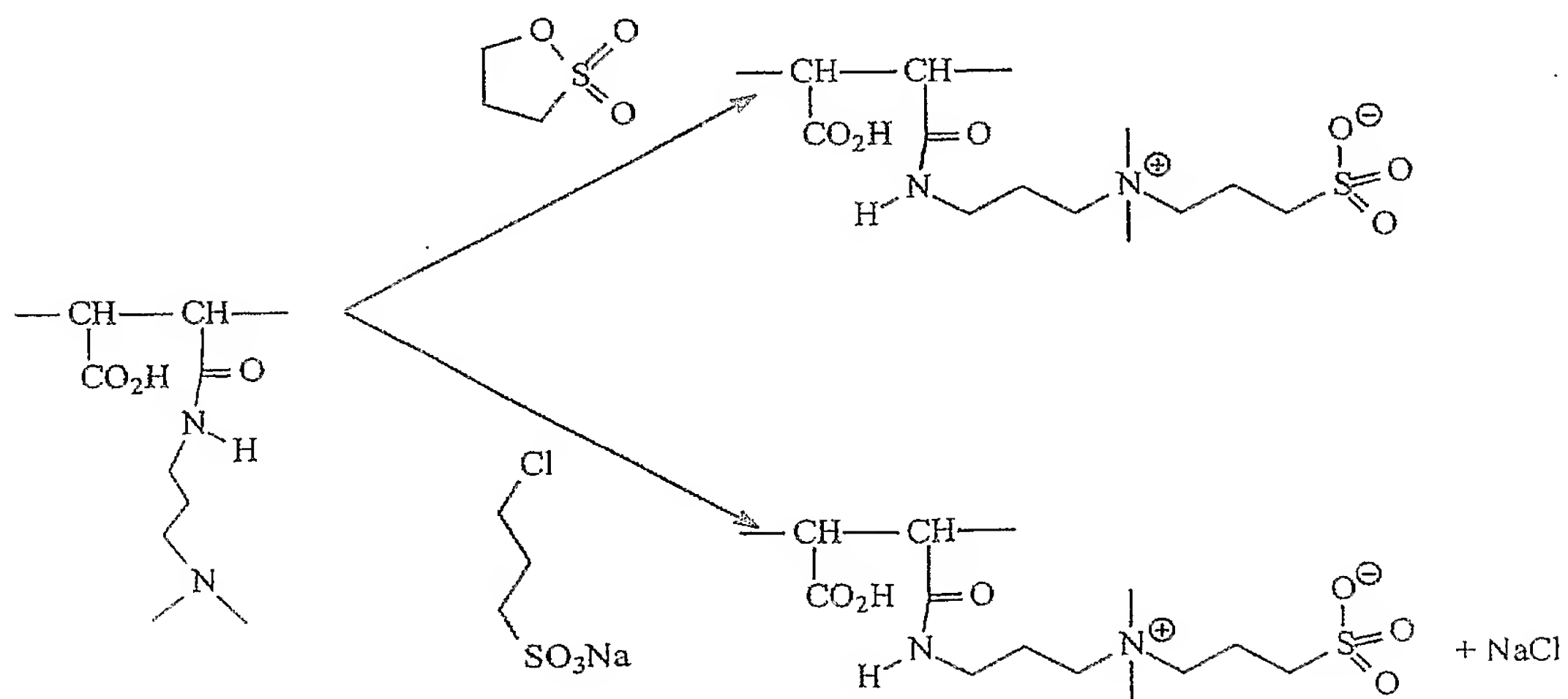
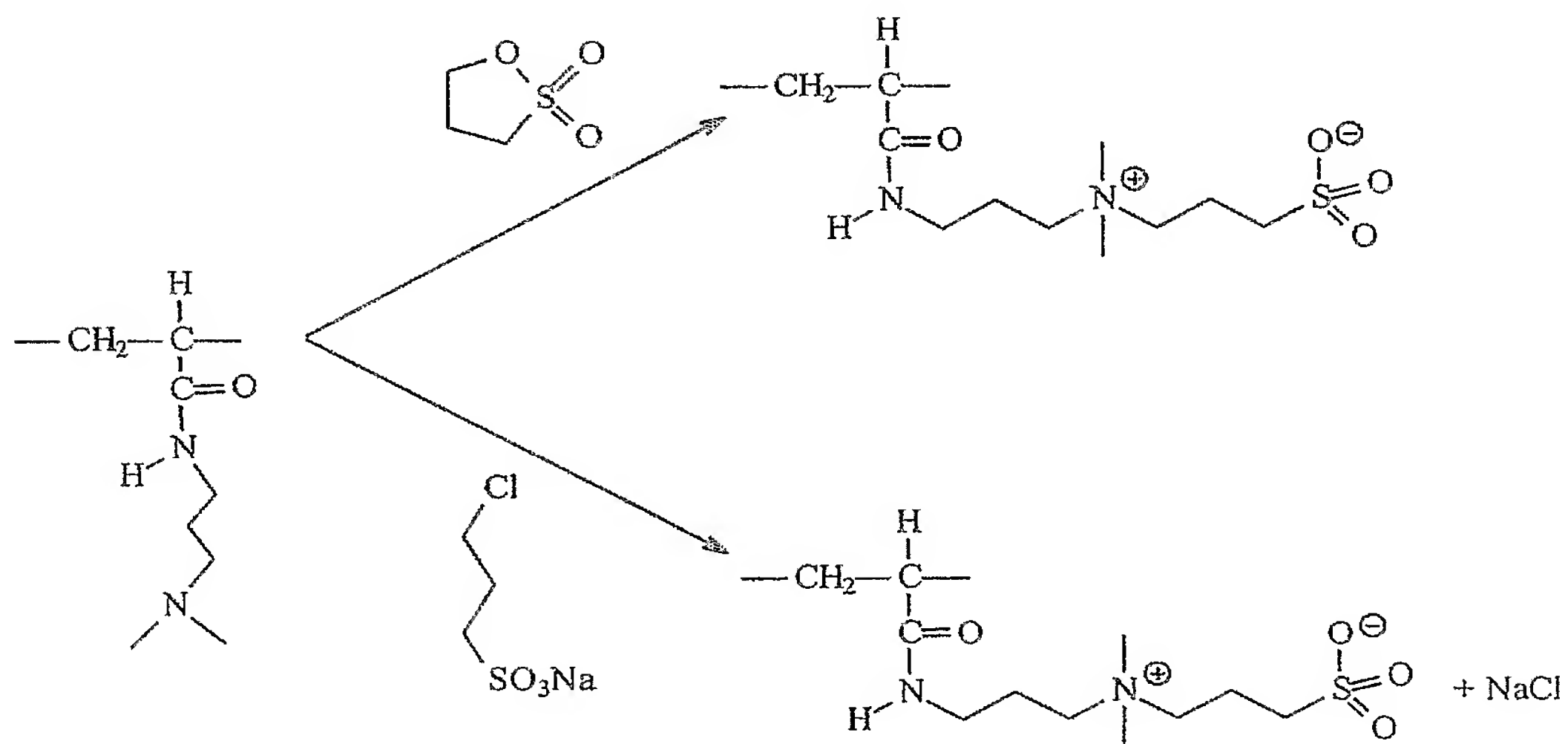
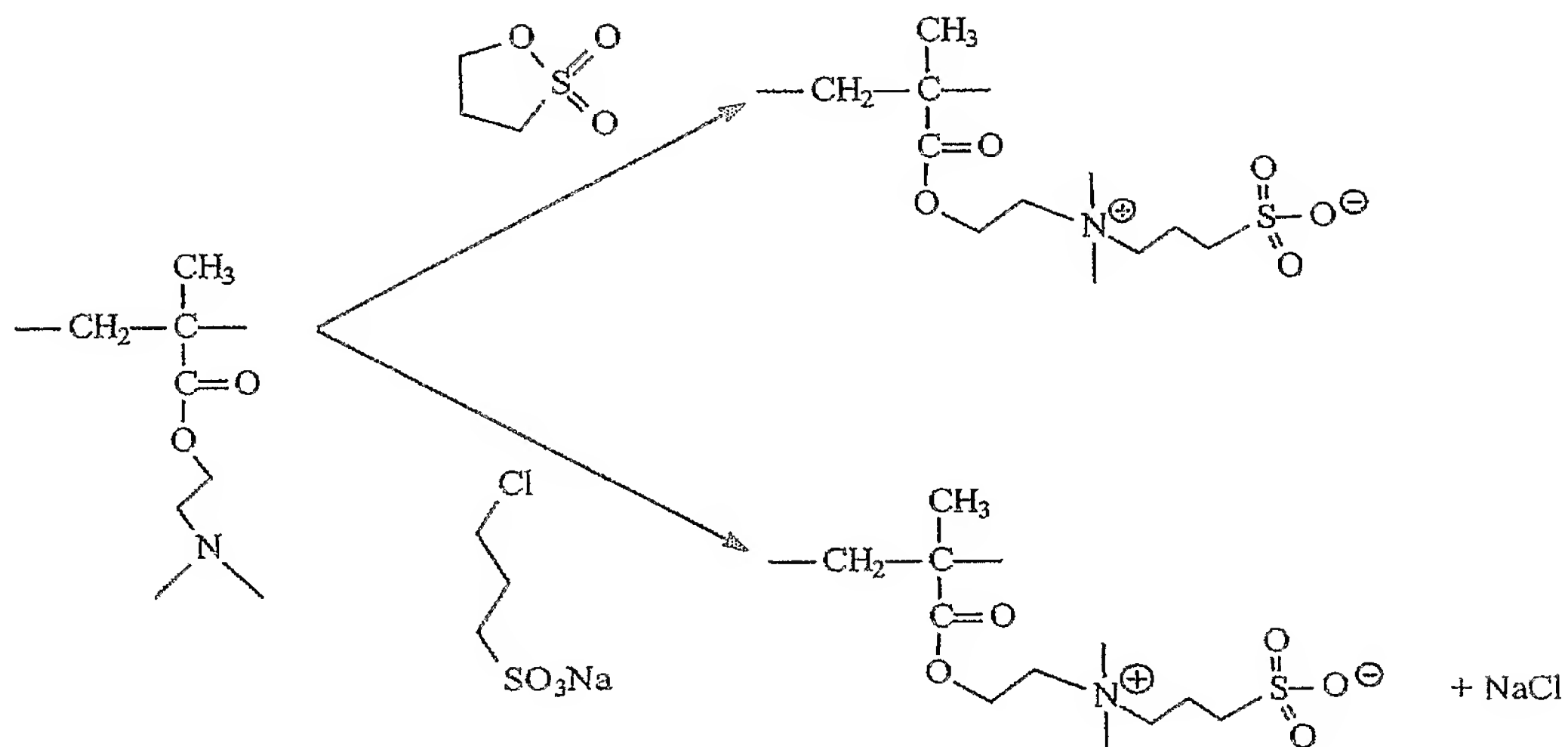


dont la synthèse décrite par M-L. Pujol-Fortin et al dans l'article «Poly(ammonium alkoxydicyanatoethenolates) as new hydrophobic and highly dipolar poly(zwitterions).

- 20 1. Synthesis», *Macromolecules* 24, 4523-4530 (1991).

Le polymère selon l'invention peut également être obtenu de manière connue par modification chimique d'un polymère dit polymère précurseur. Ainsi des unités sulfobétaïne peuvent être obtenues par modification chimique, à l'aide d'une sultone (propanesultone, butanesultone), d'un halogenoalkylsulfonate ou de tout autre  
5 composé électrophile sulfonaté, d'un polymère à fonctions amines pendantes.  
Quelques exemples de synthèse sont donnés ci-après:

11



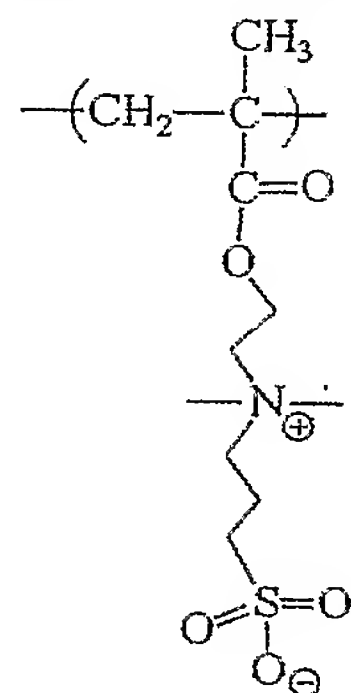


Les principales voies d'accès par modification chimique de polymère précurseur par les sultones et les halogenoalkylsulfonates sont décrites notamment dans les documents suivants:

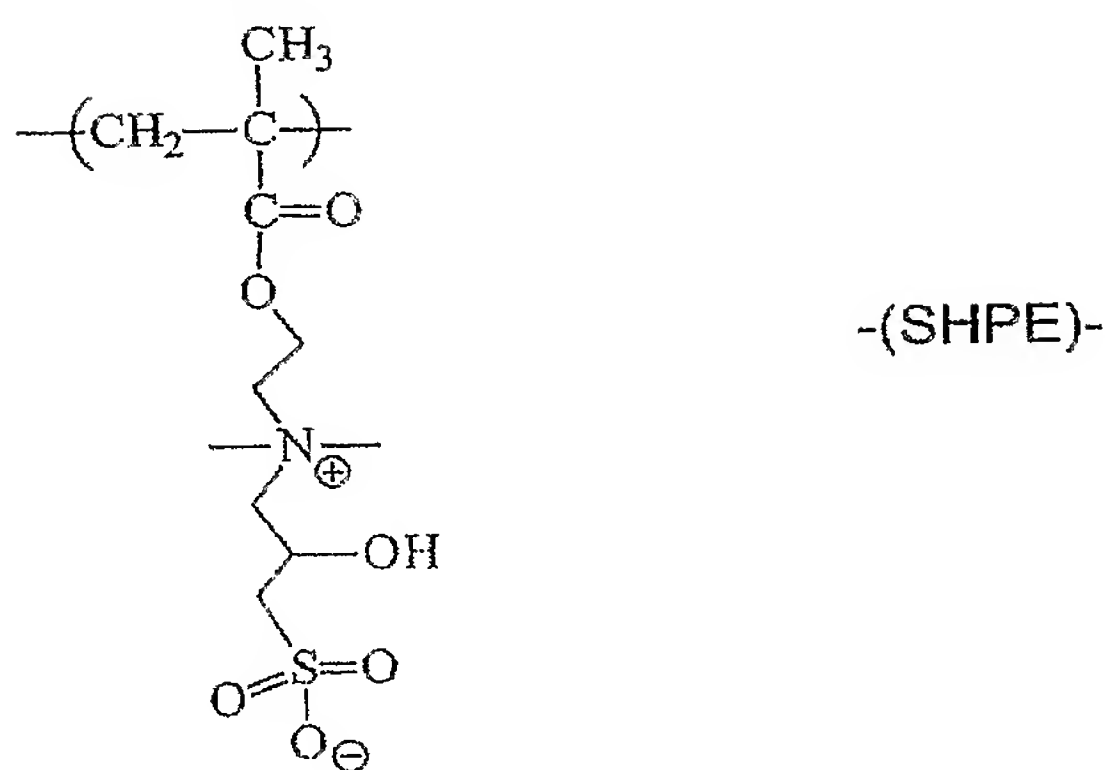
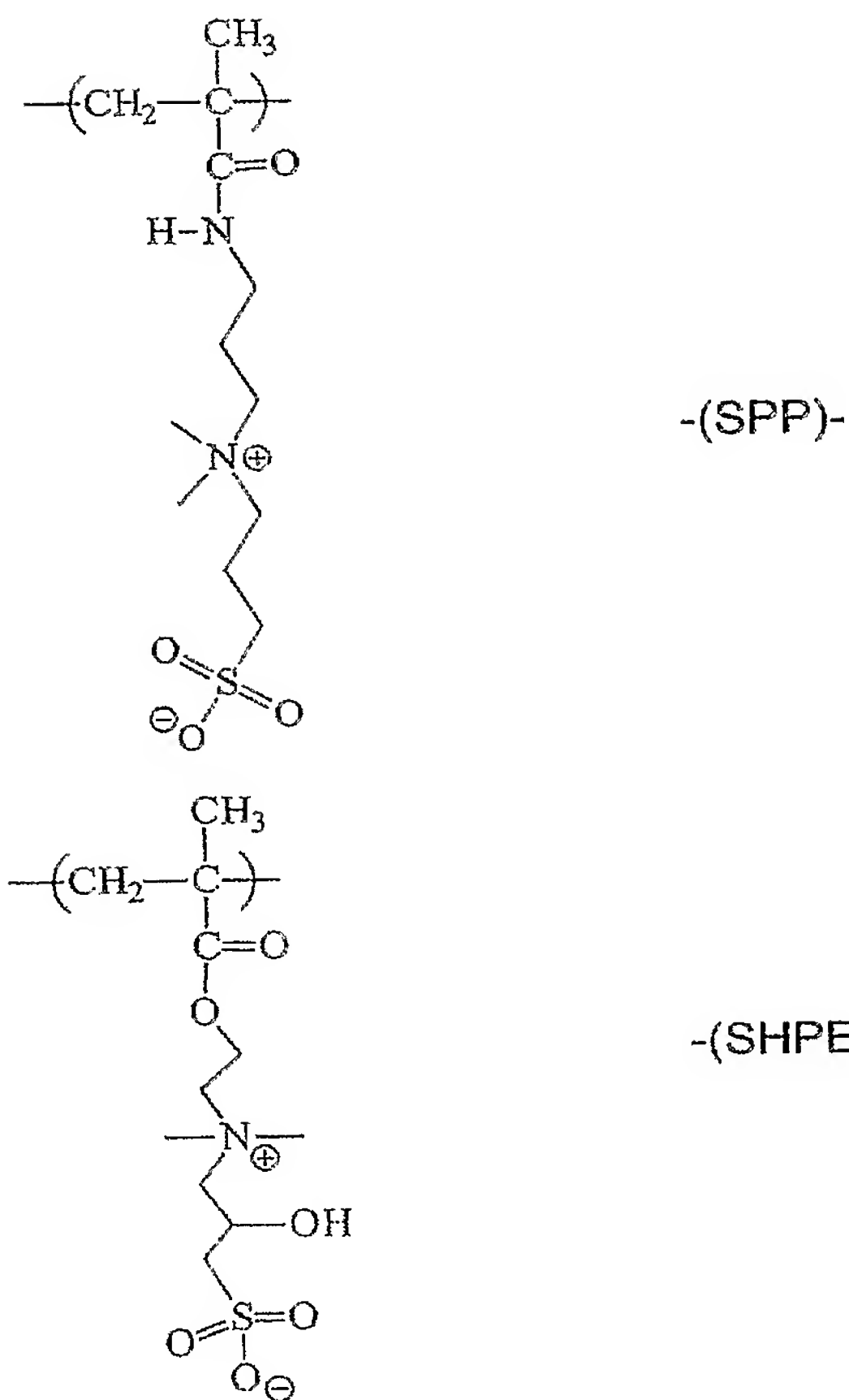
- 5 - "Synthesis and aqueous solution behaviour of copolymers containing sulfobetaine moieties in side chains", I.V. Berlinova, I.V. Dimitrov, R.G. Kalinova, N.G. Vladimirov, Polymer 41, 831-837 (2000)
- "Poly(sulfobetaine)s and corresponding cationic polymers: 3. Synthesis and dilute aqueous solution properties of poly(sulfobetaine)s derived from styrene-maleic anhydride", Wen-Fu Lee and Chun-Hsiung Lee, Polymer 38 (4), 971-979 (1997)
- 10 - "Poly(sulfobetaine)s and corresponding cationic polymers. VIII. Synthesis and aqueous solution properties of a cationic poly(methyl iodide quaternized styrene-N,N-dimethylaminopropyl maleamic acid) copolymer", Lee, Wen-Fu; Chen, Yan-Ming, Journal of Applied Polymer Science 80, 1619-1626 (2001)
- "Synthesis of polybetaines with narrow molecular mass distribution and controlled architecture", Andrew B. Lowe, Norman C. Billingham and Steven P. Armes, Chern. Commun., 1555-1556 (1996)
- 15 - "Synthesis and Properties of Low- Polydispersity Poly(sulfopropylbetaine)s and Their Block Copolymers", Andrew B. Lowe, Norman C. Billingham, and Steven P. Armes, Macromolecules 32, 2141-2146 (1999)
- 20 - demande de brevet japonais publiée le 21 décembre 1999, sous le numéro 11-349826.

La préparation de polyphosphonato- et phosphinatobétaïnes par modification chimique est reportée dans «New polymeric phosphonato-, phosphinato- and carboxybétaïnes», T. Hamaide, Makromolecular Chemistry 187, 1097-1107 (1986).

Selon un mode de réalisation préféré, les unités comprenant un groupe bêtaïne présentent l'une des formules suivantes:



-(SPE)-



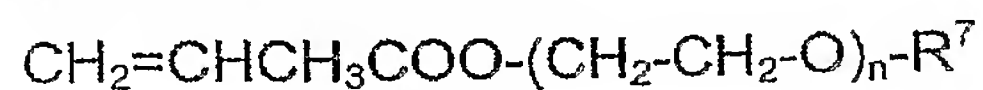
Le polymère selon l'invention comprend également des unités alcoxylées de formule suivante:



5 dans laquelle:

- $\text{R}^6$  est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
- $\text{X}^2$  est un groupe de formule  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$  ou  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
- $n$  est un nombre entier ou moyen supérieur ou égale à 1,
- $\text{R}^7$  est un atome d'hydrogène, groupe alkyle, ou un groupe tristyrylphenyl.

10 Préférentiellement les unités alcoxylées sont des unités dérivant d'un monomère de formule suivante:



dans laquelle:

- $n$  est un nombre entier ou moyen supérieur ou égal à 1,
- $\text{R}^7$  est une groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe tristyrylphenyl.

15

Selon un premier mode préférentiel, le monomère est tel que:

- n est supérieur ou égale à 10 de préférence supérieur ou égal à 15, et
- R<sup>7</sup> est un groupe méthyle.

On cite à titre d'exemple de monomère alcoxylé pour ce premier mode de réalisation,  $\alpha$ -monométhacrylate  $\omega$ -méthoxy PEG 1000, par exemple le Bisomer S10W commercialisé par Laporte, dans lequel n est égal à 22 environ.

Selon un deuxième mode préférentiel, le monomère est tel que:

- n est supérieur ou égal à 10, et
- R<sup>7</sup> est un groupe alkyle comprenant de 12 à 30 atomes de carbone, de préférence de 18 à 25.

On cite à titre d'exemple de monomère alcoxylé pour ce deuxième mode de réalisation le Sipomer BEM, commercialisé par Rhodia, dans lequel n est égal à 25 environ, et le nombre d'atomes de carbone est de 22.

Selon un troisième mode préférentiel, le monomère est tel que:

- n est supérieur ou égal à 10, et
- R<sup>7</sup> est un groupe tristyrylphenyl.

On cite à titre d'exemple de monomère alcoxylé pour ce troisième mode de réalisation le Sipomer SEM 25, commercialisé par Rhodia, dans lequel n est égal à 25 environ.

Selon un troisième mode préférentiel, le monomère est tel que:

- n est supérieur ou égal à 10, et
- R<sup>7</sup> est un atome d'hydrogène.

La masse molaire moyenne en masse est de préférence comprise entre 5000 g/mol et 100000 g/mol (valeur relative, calibrée en GPC aqueuse avec des étalons de polyoxyde d'éthylène).

Selon un mode de réalisation avantageux, le polymère comprend:

- de 65 à 99% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine
- de 55 à 1% en moles d'unités alcoxylées, de préférence:
  - de 70 à 90%, de préférence de 80 à 90 en moles d'unités comprenant un groupe bétaine
  - de 10 à 30%, de préférence de 10 à 20% en moles d'unités alcoxylées,

Fluides de forage

L'invention concerne, selon un aspect, un fluide de forage comprenant le polymère. Il s'agit de préférence un fluide aqueux.

5 La teneur en polymère dans le fluide de forage est avantageusement comprise entre 0.1% et 10%, de préférence entre 0.1% et 5, et encore plus préférablement entre 1% et 3%.

On décrit brièvement ci-dessous ce que sont les opérations de forage.

10 Les opérations de forage consistent à creuser un trou au moyen d'un trépan en carbure de tungstène notamment, fixé à des tiges creuses vissées bout à bout. Le plus souvent, de la boue, ou fluide de forage, comprenant des additifs dans un vecteur liquide, est injectée dans le train de tiges. Cette boue remonte ensuite par le trou de sonde, extérieurement aux tiges, et entraîne des éléments de roches détachés lors de l'opération de forage. Dans le même temps, la boue chargée des roches établit une  
15 contre pression qui consolide le trou. La boue est ensuite extraite du trou de forage pour être débarrassée des roches qu'elle contient avant d'être injectée à nouveau dans les tiges creuses de forage.

Dans de telles conditions de mise en œuvre, des additifs ajoutés à la boue confèrent à celle-ci un comportement rhéologique particulier. En effet, lorsqu'il est  
20 soumis à de très fortes contraintes de cisaillement et des températures élevées, ainsi que c'est le cas au niveau du trépan, le fluide doit avoir une viscosité suffisamment faible pour faciliter son évacuation vers l'extérieur des tiges creuses. Par contre, ce même fluide, chargé des roches, doit présenter une viscosité élevée afin de maintenir en suspension les déblais entraînés lors du forage.

25 Les fluides de forage (boue) sont connus de l'homme du métier. La composition exacte du fluide peut dépendre de la destination du fluide. Elle peut dépendre notamment des températures et pressions auxquelles le fluide sera soumis, de la nature des roches traversées par le puits, et de la nature des équipements de forage.

Les fluides de forages comprennent généralement un vecteur liquide et des  
30 additifs dissous ou dispersés dans le vecteur liquide. Les agents de consolidation des parois du puits et les agents réducteurs de filtrats sont de tels additifs. Le vecteur liquide peut être de l'eau (le fluide de forage étant une composition à base d'eau comprenant des additifs dissous ou dispersés dans l'eau). Dans ce cas, on parle souvent de « boue à l'eau ». On mentionne que l'eau est souvent de l'eau de mer. Le vecteur liquide peut  
35 également être une émulsion eau dans huile. Dans ce cas on parle souvent de « boue à l'huile ». Ces dernières sont plus coûteuses que les boues à l'eau, mais peuvent être préférées dans le cas de forage de puits très profonds (conditions de forage HP/HT;



haute pression haute températures). Le polymère peut être utilisé avec les deux types de vecteurs. Toutefois, les vecteurs à base d'eau (boue à l'eau) sont préférés.

Le polymère selon l'invention peut entrer dans la composition du fluide de forage en remplacement ou en complément d'un agent de consolidation des parois du puits  
5 (well bore consolidation) et/ou d'agents réducteurs de filtrat.

Parmi les additifs qui peuvent être compris dans les fluides de forage, outre les agents de consolidation des parois et/ou les agents réducteurs de filtrat, on cite:

- les agents de contrôle de la rhéologie: il peut s'agir d'agents rendant le fluide viscoélastique, de rhéofluidifiants, d'agents épaississants. On cite par exemple les  
10 polysaccharides, comme le guar ou l'amidon, les gommes xanthane, et les dérivés de ces composés.
- des agents de contrôle de la force ionique du fluide. Il s'agit par exemple de sels.
- des émulsifiants, dans les boues à huile en particulier, par exemple les émulsifiants décrits dans la demande de brevet WO 01/94495.
- 15 - des dispersants.
- des agents anti-tartre, par exemple des polymères comprenant des unités dérivées de l'acide acrylique ou de l'acide vinyl sulfonique.
- des agents de contrôle de la densité du fluide, par exemple du sulfate de Barium.
- des capteurs d'oxygène et/ou autres stabilisants chimiques.

20

On donne toutefois ci-dessous plus de détails quant à certains composés pouvant entrer dans la composition de fluides de forage.

Les fluides de forage peuvent comprendre des polyphosphates, des tannins, des lignosulfonates, des dérivés de lignine, des tourbes et lignites, des polyacrylates, des  
25 polynaphtalène sulfonates, seuls ou en mélange.

La quantité d'agent fluidifiant ou dispersant est variable. A titre indicatif, celle-ci est comprise entre 0 et 1% par rapport au poids total du fluide.

Le fluide de forage selon l'invention peut comprendre en outre un capteur d'oxygène. Ce type d'additif a pour objet de piéger l'oxygène présent dans les boues de  
30 forages et qui peuvent entraîner une dégradation de certains additifs.

Parmi les produits de ce type, on peut citer par exemple les hydroxylamines, l'hydrazine, les sulfites, les bisulfites, les hydrosulfites, les borohydrures.

Selon un mode de réalisation particulier, on utilise l'hydrazine comme capteur d'oxygène car elle n'entraîne pas la formation de précipités insolubles favorisant  
35 l'apparition de bouchons dans le puits. L'hydrazine peut se trouver sous une forme anhydre ou hydratée, sous forme de sels comme par exemples les chlorure, sulfate, ou encore sous forme de carbohydrazide.

Généralement la teneur en additif de ce type varie entre 0 et 0,25%.

Le fluide de forage selon l'invention peut comprendre de plus, au moins un composé alourdissant et/ou au moins un colloïde minéral.

5 Les éléments alourdissants contribuent à maintenir une pression hydrostatique suffisante dans le puits et à maintenir en suspension les roches entraînées lors de l'opération de forage. De tels composés sont classiquement choisis parmi les sels solubles précédemment cités et les sels peu ou très peu solubles. Parmi les sels peu solubles, on peut citer sans intention de s'y limiter, les sulfates, silicates ou carbonates de métaux alcalino-terreux, comme le sulfate de baryum, le carbonate de calcium.

10 On peut de même utiliser des bromures de métaux alcalino-terreux ou de zinc tels que le bromure de potassium, le bromure de zinc. On peut aussi utiliser des oxydes ou sulfure ou sous arséniate de fer. On peut également utiliser le sulfate de strontium, voire dans certains cas de forte densité du Galène (sulfure de plomb).

15 Les colloïdes minéraux, qui sont des composés substantiellement insolubles dans les conditions d'utilisation du fluide selon l'invention, sont des agents modifiant la rhéologie du milieu et permettant de maintenir les déblais en suspension dans ce dernier. L'attapulgite, la baryte, la bentonite, seules ou en mélange, en sont les exemples les plus couramment utilisés. Il est à noter que si l'on met en oeuvre un fluide comprenant un colloïde minéral, ce dernier sera de préférence de l'attapulgite.

20 Les teneurs en alourdissants et en colloïdes minéraux dépendent de plusieurs facteurs qui ne sont pas uniquement techniques. En effet, si ces teneurs sont bien évidemment fixées en fonction de la nature des sols traversés, l'importance du coût engendré par l'usage de ces additifs est prise en compte (présence sur place ou non, coût, etc.).

25 Bien souvent, et toujours dans le but de minimiser les frais encourus, la préparation du fluide de forage est réalisée avec l'eau présente sur le site de forage. Ainsi, il n'est pas rare de se trouver en présence d'eau de formation (par opposition aux eaux de composition, c'est-à-dire aux eaux préparées dans un but particulier) chargées en sels, comme l'eau de mer, les eaux saumurées ou les eaux dures. Dans ce cas, la  
30 teneur en sels dans l'eau employée varie selon la provenance de celle-ci.

Il peut toutefois arriver que l'eau disponible soit de l'eau non ou peu chargée. Dans ce cas, il peut être approprié d'ajouter des sels, tels que des chlorures par exemple.

35 On peut également ajouter, si nécessaire, des sels minéraux pour favoriser la précipitation de certains ions, s'ils sont présents, et en particulier des ions divalents. On peut mentionner par exemple l'addition de carbonate de soude pour précipiter le calcium, ou le bicarbonate de soude pour précipiter la chaux, notamment lors de



reforages dans le ciment. On peut encore citer l'addition de gypse ou de chlorure de calcium pour limiter le gonflement des argiles, l'addition d'hydroxyde de calcium, ou de chaux éteinte, pour débicarbonater des boues contaminées par du dioxyde de carbone.

5 La teneur en sels est là encore fonction des roches traversées et des eaux disponibles sur le site d'exploitation et l'on peut effectuer les opérations en présence de fluides saturés en sels.

Bien évidemment, le fluide de forage selon la présente invention peut comprendre des additifs habituels de la classe des polysaccharides de haut poids moléculaire, comme le succinoglycane, le wellan, le gellan, utiles en tant que viscosants.

10 D'autres additifs classiques pour des applications concernant l'exploitation de gisements pétroliers peuvent entrer dans la composition du fluide. Ainsi, on peut mentionner les agents de transfert de radicaux libres, comme les alcools inférieurs, les thiourées, l'hydroquinone ; les biocides, les agents chélatants, les tensioactifs, des anti-mousses, des agents anti-corrosion par exemple.

15

### Effets

#### Agent d'inhibition de gonflement des argiles.

20 Lors du forage de puits, en particulier lors du forage de puits destinés à la récupération de pétrole et/ou de gaz, on fore souvent à travers de roches argileuses, en particulier à travers des argiles schisteuse («shale» en anglais). Ces roches ont tendance à gonfler au contact des fluides de forage, en particulier au contact de fluides aqueux. Le gonflement est une conséquence d'une pénétration du fluide dans les roches. Un tel gonflement pose plusieurs problèmes.

25 Le gonflement le long des parois du puits, crée des protubérances, ce qui gêne la circulation du fluide de forage et des outils de forage. De plus le gonflement peut mener à une désagrégation, créant des aspérités le long des parois. Ces aspérités et protubérances peuvent créer de points de faiblesse mécanique du puits. La matière désagrégée est constituée de fines plaquettes qui peuvent altérer les propriétés rhéologiques du fluide, et ainsi gêner sa circulation, et/ou bloquer l'outil de forage.

30 Un agent d'inhibition du gonflement des argiles vise à empêcher la pénétration du fluide dans les roches le long des parois, à inhiber le gonflement et/ou la désagrégation. Il peut s'agir d'une consolidation des parois du puits («well bore consolidation»).

35 Les roches argileuses déblayées, en particulier les schistes argileux, en suspension dans le fluides, peuvent poser des problèmes. Ces roches en suspension peuvent gonfler, se désagréger, et modifier ainsi les propriétés rhéologiques des fluides, comme expliqué ci-dessus. Un agent d'inhibition du gonflement des argiles vise à

empêcher la pénétration dans les roches déblayées en suspension, et/ou à inhiber la désagrégation.

#### Agent d'inhibition de l'accrétion des roches déblayées

5 D'autre part, les roches en suspension ont tendance à s'agréger. On parle d'accrétion. Les agrégats formés peuvent gêner la circulation du fluide et des outils. Ils peuvent de plus venir envelopper la tête de forage et ainsi la bloquer (phénomène de «bit-balling» en anglais). Un agent d'inhibition de l'accrétion des roches forées déblayées vise à éviter ces phénomènes. On note qu'un agent usuel peut former un  
10 film, ou être adsorbé, à la surface de roches déblayées sans pour autant éviter leur agglomération (accrétion).

#### Réducteur de filtrats

La réduction du filtrat est l'évitement de la perte de fluide dans le puits par  
15 infiltration dans les roches. La perte de fluide est à éviter pour des raisons économiques (coût du fluide), pour des raisons de sécurité, et pour des raisons de productivité. En effet, si le fluide vient à faire défaut, les outils de forages peuvent être endommagés à cause de surchauffes, d'une mauvaise lubrification, ou d'un blocage mécanique par des roches mal évacuées et nécessiter un arrêt temporaire de l'opération de forage.

20

Les polymères selon l'invention présentent de plus des propriétés rhéologiques intéressantes (augmentation de la viscosité) en présence de fortes concentrations en sels (saumures). Ils peuvent être utilisés à titre d'agent 2 en 1 de contrôle de la rhéologie et d'inhibiteur du gonflement d'argiles, simplifiant ainsi techniquement et  
25 économiquement les formulations.

#### Utilisations

Comme mentionné précédemment, l'invention concerne également l'utilisation dans un fluide de forage en tant qu'agent d'inhibition de gonflement des argiles, et/ou en  
30 tant que réducteur de filtrats, dans un fluide de forage, d'un polymère comprenant au moins 35% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine, le groupe bétaine comprenant un groupe cationique et un groupe anionique.

Dans le cadre de cette utilisation, tout ce qui a été indiqué en ce qui concerne le polymère précédemment peut être mis en œuvre, et n'est pas à nouveau indiqué ici. La  
35 présence des unités alcoxylées étant cependant optionnelle. On mentionne que le polymère, dans le cadre de cette utilisation ne comprend de préférence pas d'autres



unités que les unités comprenant un groupe bétaine, et éventuellement les unités polyalcoylées.

Avantageusement, le polymère comprend:

- de 65 à 99% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine
- 5 - de 55 à 1% en moles d'unités alcoylées,  
de préférence:
  - de 80 à 90% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine
  - de 10 à 20% en moles d'unités alcoylées,

10 Dans le cadre de l'utilisation selon l'invention, le fluide de forage est de préférence un fluide pour le forage d'un puits destiné à la récupération de pétrole et/ou de gaz. La teneur en polymère dans le fluide de forage est avantageusement comprise entre 0.1% et 10%, de préférence entre 0.1% et 5, et encore plus préférablement entre 1% et 3%.

15 Dans le cadre de l'utilisation selon l'invention, le polymère est un agent d'inhibition de gonflement des argiles. Il peut être ainsi un agent de consolidation des parois du puits. Il peut être ainsi, également ou alternativement, un agent d'inhibition de l'accrétion des roches forées déblayées.

Dans le cadre de l'utilisation, le polymère peut être également ou alternativement un agent réducteur de filtrats.

20

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples ci-dessous, sans caractère limitatif.

### EXEMPLE

25

Exemple 1: Polymère comprenant des unités SPE et des unités polyalcoylées (03VTA002)

On prépare un copolymère comprenant 85% en nombre d'unités dérivant de SPE et 15% en nombre d'unités dérivant de Bisomer S10W, de masse molaire moyenne en  
30 nombre  $M_n=15000$  g/mol, de masse molaire moyenne en poids  $M_w=23000$  g/mol.

(valeurs relatives mesurées par GPC aqueuse avec étalonnage des échantillons de polyoxyde d'éthylène) par polymérisation radicalaire dans un mélange eau/éthanol de la façon suivante:

35 Dans un réacteur SVL multicolis de 1,5 L à double enveloppe équipé d'une ancre téflon et relié à un thermostat, on charge à température ambiante 8,90g de SPE (soit 0,032 moles), commercialisé par la société Raschig, 6,09g de Bisomer S10W (soit 0,006 moles), commercialisé par la société Laporte, 403,75g d'eau et 261,90g d'éthanol. Ce

mélange est ensuite chauffé à 78°C. Quand cette température est atteinte (temps noté  $t^\circ$ ), sont introduits :

- en une seule fois (à  $t^\circ$ ) : 1,0650g de persulfate d'ammonium (soit 0,005 moles) solubilisé dans 20g d'eau
- 5 - en continu pendant 2h30mn (de  $t^\circ$  à  $t^\circ + 2h30mn$ ) à l'aide d'un pousse-seringue : 3,2100g de persulfate d'ammonium solubilisé dans 60g d'eau
- en continu pendant 2h (de  $t^\circ$  à  $t^\circ + 2h$ ) à l'aide d'un pousse-seringue : une solution contenant 80,30g de SPE (soit 0,287 moles), 54,75g de Bisomer S10W (soit 0,051 moles) et 169g d'eau
- 10 Une fois la dernière introduction terminée (à  $t^\circ + 2h30mn$ ), le milieu réactionnel est maintenu à 78°C durant 1h30. Le chauffage est ensuite stoppé.

Lorsque le réacteur est revenu à température ambiante, de l'eau est ajoutée puis l'éthanol est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit final est une solution aqueuse caractérisée par un extrait sec de 21,9% (calculé par pesée d'une quantité connue de solution avant séchage et après séchage à 115°C durant 2h), un pH de 2,0 et une viscosité Brookfield de 31 mPa.s (mesurée avec mobile RV1, à 50 rpm, à T ambiante).

15 On mesure aussi les masses molaires absolues:  $M_w = 57\ 500$  g/mole,  $M_n = 6\ 500$  g/mole.

## 20 Exemple 2: Polymère comprenant des unités SPE et des unités polyalcoxylées (03VTA001)

On prépare de la même façon un copolymère comprenant 92,5% en nombre d'unités dérivant de SPE et 7,5% en nombre d'unités dérivant de Bisomer S10W, de masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 14000$  g/mol, de masse molaire moyenne en poids

25  $M_w = 21000$  g/mol, à 25,3% en poids d'extrait sec, dans un mélange eau/éthanol 70/30.

## Exemple 3: Polymère comprenant des unités SPE (03VTA149)

On prépare un polymère comprenant essentiellement des unités dérivant de SPE, de masse molaire moyenne en poids  $M_w = 11300$  g/mol, à 30% en poids d'extrait sec, par polymérisation radicalaire dans l'eau de la façon suivante:

30 Dans un réacteur tri-cols de 500ml muni d'une ancre téflon et plongeant dans un bain d'huile thermostaté, on charge à température ambiante 90g de SPE et 403,75g d'eau. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 98°C. Quand cette température est atteinte (temps noté  $t^\circ$ ), sont introduits :

- 35 - en une seule fois (à  $t^\circ$ ) : 1,84g de persulfate d'ammonium solubilisé dans 20g d'eau
- en une seule fois à  $t^\circ + 5mn$  : 1,84g de persulfate d'ammonium solubilisé dans 20g d'eau

- en une seule fois à  $t^{\circ}+10mn$  : 1,84g de persulfate d'ammonium solubilisé dans 20g d'eau
  - en une seule fois à  $t^{\circ}+15mn$  : 1,84g de persulfate d'ammonium solubilisé dans 20g d'eau
- 5 Une fois la dernière introduction terminée (à  $t^{\circ}+15mn$ ), le milieu réactionnel est maintenu à 78°C durant 5h45 (jusqu'à  $t^{\circ}+6h$ ). Le chauffage est ensuite stoppé. Le produit final est une solution aqueuse caractérisée par un extrait sec de 30% (calculé par pesée d'une quantité connue de solution avant séchage et après séchage à 115°C durant 2h), un pH de 1,5 et une viscosité Brookfield de 30 mPa.s (mesurée avec mobile
- 10 RV1, à 50 rpm, à T ambiante).
- On mesure aussi les masse molaires absolues:  $M_w = 30\ 000\ g/mole$ ,  $M_n = 4\ 000\ g/mole$

#### Exemple 4: Fluide comprenant un polymère

On prépare une formulation de boue de forage comprenant les ingrédients suivants:

- 15
- Eau salée comprenant 200 g/l de NaCl
  - NaOH pour obtenir pH=10
  - Gomme xanthane 2 ppb (23P Rhodopol commercialisé par Rhodia), (ou 0.5% w/v)
  - Anti-mousse 0.1% en poids (Bevaloid 6092, commercialisé par Rhodia)
  - Polymère selon les exemples 1 à 3

20

#### Test de récupération des déblais

On utilise des particules d'argile pour simuler les déblais. L'argile utilisée est Oxford clay 2-4 mm, commercialisée par Hanson Brick, argile très réactive et dispersive. Les particules sont tamisées pour une distribution de taille finale entre 2-4 mm.

- 25 30 g de particules tamisées sont ajoutés dans 350 ml de la formulation à tester. Les flacons sont placés dans une étuve à roulage à 65°C pendant 16 heures (roulage à chaud, «hot rolling»). Après roulage les échantillons sont refroidis et les particules sont récupérées sur un tamis (2 mm) et lavées avec une solution de saumure. L'excès de la formulation est enlevé avec précaution à l'aide de papier adsorbant. Les particules sont
- 30 pesées. Les particules sont séchées dans une étuve à 50°C jusqu'au poids stable afin d'avoir une indication précise du contenu d'eau à l'intérieur des particules. Les particules sont pesées de nouveau et le pourcentage de recouvrance d'humidité est calculé. Des taux de recouvrance hauts et des contenus d'humidité bas indiquent un effet inhibiteur de gonflement des argiles.

35



Test d'extrusion

On effectué un roulage à chaud en présence des particules d'argile, à 65 C pendant 16 heures, comme indiqué ci-dessus. Après, les particules sont récupérées sur un tamis, lavées avec de la saumure et extrudées dans un dispositif Compressom tre CT 15 de ADAMEL LHOMARGY, à une vitesse de 40 mm/min. On mesure la pression nécessaire pour extruder les particules. Elle est dépendante du degré d'hydratation des particules. Plus les particules sont dures, plus la pression est élevée, meilleure est la protection vis à vis d'une pénétration d'eau, et donc meilleur est l'effet inhibiteur de gonflement de argiles.

Résultats

On test différents polymère à différentes concentrations dans le fluide conforme à l'exemple 4 (concentration en poids d'extrait sec). Les résultats sont reportés dans le tableau I.

Tableau I

Exemple	Polymère	Humidité (%)	Recouvrance d'humidité (%)	Pression (bar)
5	Exemple 3, 1%	29	99	26
6	Exemple 3, 2%	29,5	98	24
7	Exemple 4, 3%	33	94	35
8	Exemple 1, 1%	28,7	101,4	36
9	Exemple 2, 1%	37,6	108	27
10 (comparatif)	PHPA*, 0,2%	28	102	26

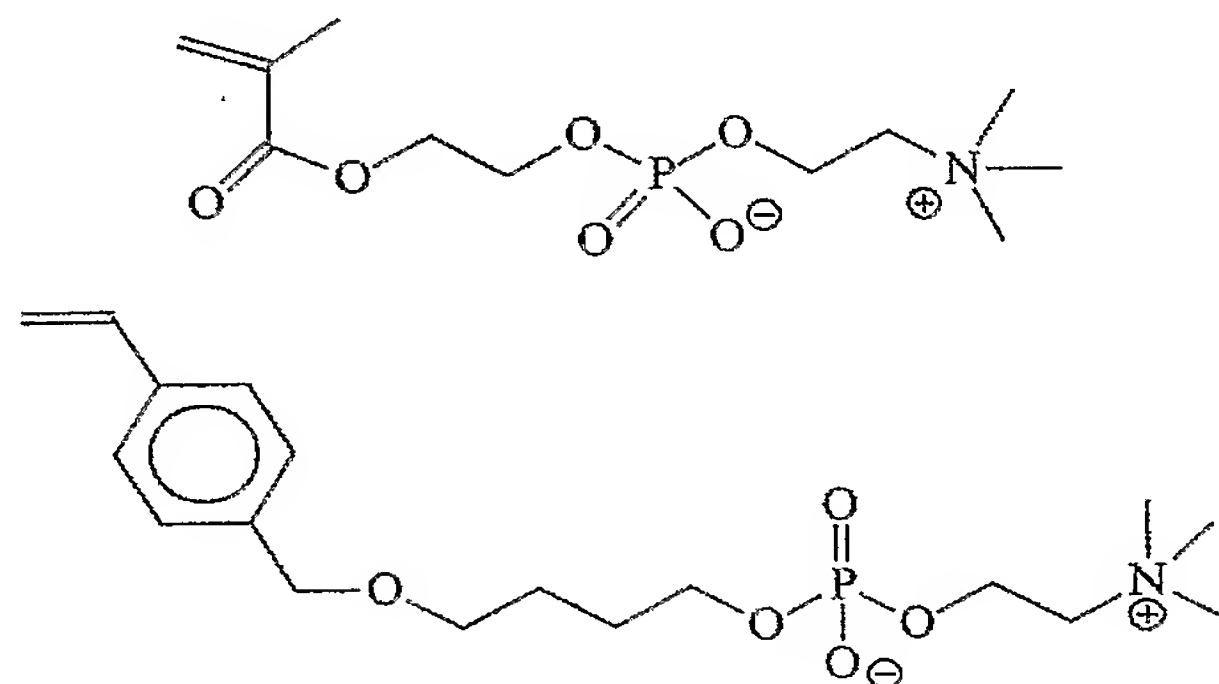
\* Polivis PW, commercialisé par Ava.



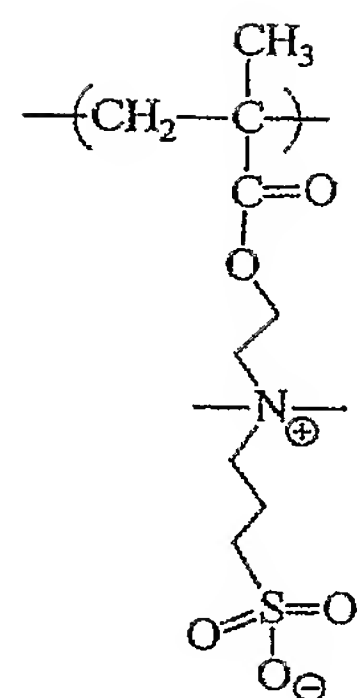
## REVENDICATIONS

1. Polymère zwitterionique, comprenant des unités comprenant un groupe bétaine, caractérisé en ce qu'il comprend:
  - 5 - au moins 35% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine, le groupe bétaine comprenant un groupe cationique et un groupe anionique,
  - et des unités alcoylées de formule suivante:
 
$$-\text{CH}_2-\text{CHR}^6[-\text{X}^2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^7]-$$
 dans laquelle:
    - 10 -  $\text{R}^6$  est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
    - $\text{X}^2$  est un groupe de formule  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$  ou  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
    - $n$  est un nombre entier ou moyen supérieur ou égale à 1,
    - $\text{R}^7$  est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe tristyrylphenyl.
- 15 2. Polymère selon la revendication précédente caractérisé en ce que le groupe anionique est un groupe carbonate, sulfonate, phosphate, phosphonate, phosphinate ou éthénolate, et en ce que le groupe cationique est un groupe ammonium, pyrididum, imidazolinium, phosphonium ou sulfonium.
- 20 3. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les groupes bétaines sont des groupe pendants du polymère.
4. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités comprenant un groupe bétaine et éventuellement les unités alcoylées forment
  - 25 une chaîne hydrocarbonée polyalkylène éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote ou de soufre.
5. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités comprenant un groupe bétaine:
  - 30 - dérivent d'au moins un monomère bétaine sélectionné dans le groupe constitué des monomères suivants:
    - les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl acrylates ou méthacrylates, acrylamido ou méthacrylamido, de préférence
      - le sulfopropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate
      - 35 - le sulfoéthyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate
      - le sulfobutyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate

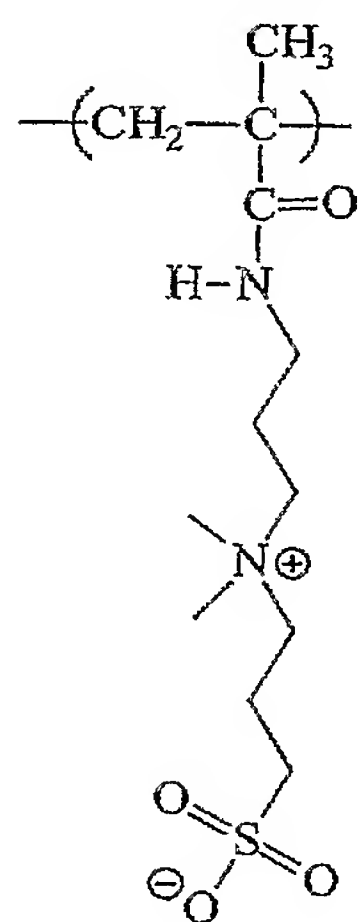
- le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate
  - le sulfopropyl diméthylammonium propyl acrylamide
  - le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide
  - le sulfopropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate
- 5 - les monomères bétaines hétérocycliques, de préférence :
- les sulfobétaines dérivées de la pipérazine
  - les sulfobétaines dérivées des 2-vinylpyridine et 4-vinylpyridine, tout particulièrement la 2-vinyl (3-sulfopropyl) pyridinium bétaine, la 4-vinyl (3-sulfopropyl) pyridinium bétaine
- 10 - la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium bétaine
- les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl allyliques, de préférence la sulfopropyl méthyl diallyl ammonium bétaine
  - les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl styréniques
  - les bétaines issues de diènes et d'anhydrides éthyléniquement insaturés
- 15 - les phosphobétaines de formules



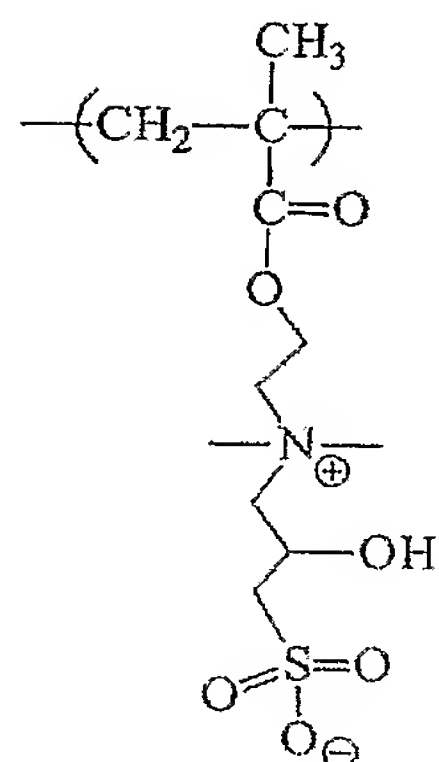
- les bétaines issues d'acétals cycliques, de préférence le
- 20 ((dicyanoéthanolate)éthoxy)diméthylammoniumpropylméthacrylamide;
- ou dérivent de la d'une modification chimique d'unités d'un polymère précurseur, de préférence par modification chimique d'un polymère comprenant des fonctions amines pendantes, à l'aide d'un composé électrophile sulfonaté, de préférence une sultone.
- 25 6. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités comprenant un groupe bétaine présente l'une des formules suivantes:



-(SPE)-



-(SPP)-



(-SHPE-)

7. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités alcoylées sont unités dérivant d'un monomère de formule suivante:



5 dans laquelle:

- n est un nombre entier ou moyen supérieur ou égal à 1,
- R<sup>7</sup> est une groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe tristyrylphenyl.

10 8. Polymère selon la revendication 7 caractérisé en ce que :

- n est supérieur ou égale à 10 de préférence supérieur ou égal à 15, et

- R<sup>7</sup> est un groupe méthyle.

9. Polymère selon la revendication 7, caractérisé en ce que :

- n est supérieur ou égal à 10, et

5        - R<sup>7</sup> est un groupe alkyle comprenant de 12 à 30 atomes de carbone, de préférence de 18 à 25.

10. Polymère selon la revendication 7, caractérisé en ce que :

- n est supérieur ou égal à 10, et

10        - R<sup>7</sup> est un groupe tristyrylphenyl.

11. Polymère selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que :

- n est supérieur ou égal à 10, et

- R<sup>7</sup> est un atome d'hydrogène.

15

12. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'autres unités.

13. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que il présente une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 5000 g/mol et 100000 g/mol, en valeur relative, mesurée par GPC calibrée avec des étalons de polyoxyde d'éthylène.

20

14. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend:

25

- de 65 à 99% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine

- de 55 à 1% en moles d'unités alcoxylées,

de préférence:

- de 70 à 90%, de préférence de 80 à 90%, en moles d'unités comprenant un groupe

30

bétaine

- de 10 à 30%, de préférence de 10 à 20%, en moles d'unités alcoxylées,

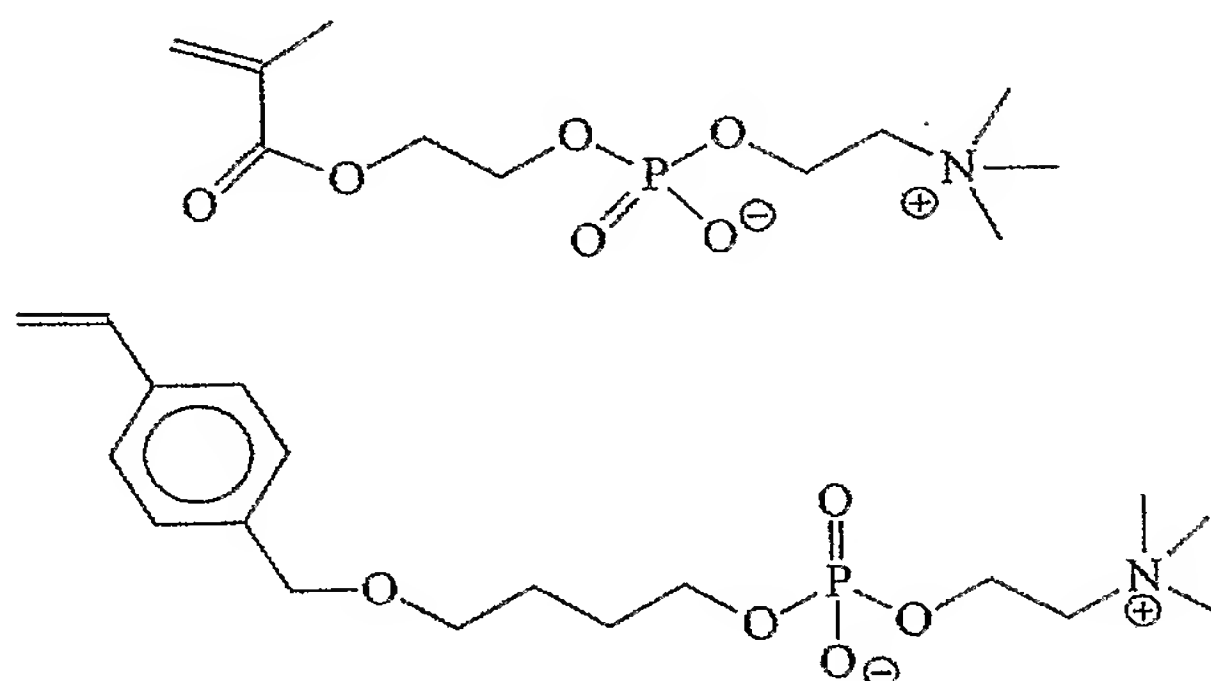
15. Fluide de forage comprenant le polymère selon l'une des revendications précédentes.

35

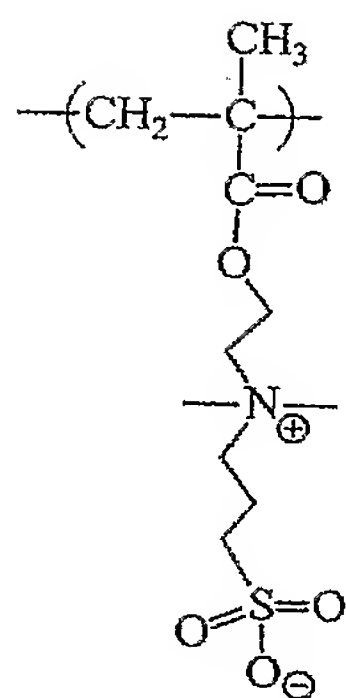


16. Fluide de forage selon la revendication 15, caractérisé en ce que la teneur en polymère est comprise entre 0.1% et 10%, de préférence entre 0.1% et 5, et encore plus préférablement entre 1% et 3%.
- 5 17. Utilisation dans un fluide de forage en tant qu'agent d'inhibition de gonflement des argiles, et/ou en tant que réducteur de filtrats, dans un fluide de forage, d'un polymère comprenant au moins 35% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine, le groupe bétaine comprenant un groupe cationique et un groupe anionique.
- 10 18. Utilisation selon la revendication 17, caractérisée en ce que le polymère comprend en plus:
- et des unités alcoylées de formule suivante:
- $$-\text{CH}_2-\text{CHR}^6[-\text{X}^2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^7]-$$
- dans laquelle:
- 15
- $\text{R}^6$  est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
  - $\text{X}^2$  est un groupe de formule  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$  ou  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
  - $n$  est un nombre entier ou moyen supérieur ou égale à 1,
  - $\text{R}^7$  est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe tristyrylphenyl.
- 20 19. Utilisation selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisée en ce que le groupe anionique est un groupe carbonate, sulfonate, phosphate, phosphonate, phosphinate ou éthénolate, et en ce que le groupe cationique est un groupe ammonium, pyrididium, imidazolinium, phosphonium ou sulfonium.
- 25 20. Utilisation selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisée en ce que les groupes bétaines sont des groupe pendants du polymère.
21. Utilisation selon l'une des revendications 17 à 20, caractérisée en ce que les unités comprenant un groupe bétaines et éventuellement les unités alcoylées forment une
- 30 chaîne hydrocarbonée polyalkylène éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote ou de soufre.
22. Utilisation selon l'une des revendications 17 à 21, caractérisée en ce que les unités comprenant un groupe bétaine:
- 35
- dérivent d'au moins un monomère bétaine sélectionné dans le groupe constitué des monomères suivants:

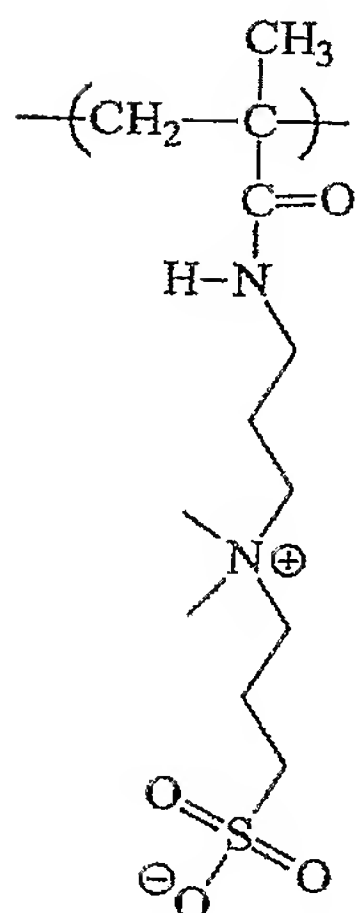
- les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl acrylates ou méthacrylates, acrylamido ou méthacrylamido, de préférence
  - le sulfopropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate
  - le sulfoéthyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate
  - 5 - le sulfobutyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate
  - le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate
  - le sulfopropyl diméthylammonium propyl acrylamide
  - le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide
  - le sulfopropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate
- 10 - les monomères bétaines hétérocycliques, de préférence :
  - les sulfobétaines dérivées de la pipérazine
  - les sulfobétaines dérivées des 2-vinylpyridine et 4-vinylpyridine, tout particulièrement la 2-vinyl (3-sulfopropyl) pyridinium bétaine, la 4-vinyl (3-sulfopropyl) pyridinium bétaine
  - 15 - la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium bétaine
- les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl allyliques, de préférence la sulfopropyl méthyl diallyl ammonium bétaine
- les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl styréniques
- les bétaines issues de diènes et d'anhydrides éthyléniquement insaturés
- 20 - les phosphobétaines de formules



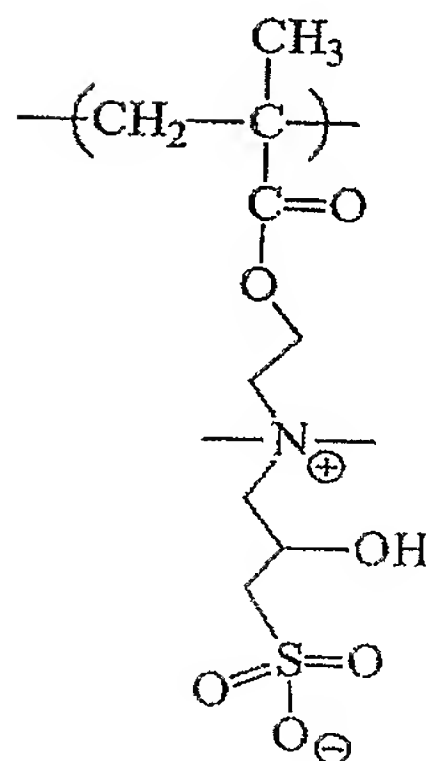
- les bétaines issues d'acétals cycliques, de préférence le
- 25 ((dicyanoéthanolate)éthoxy)diméthylammoniumpropylméthacrylamide;
- ou dérivent de la d'une modification chimique d'unités d'un polymère précurseur, de préférence par modification chimique d'un polymère comprenant des fonctions amines pendantes, à l'aide d'un composé électrophile sulfonaté, de préférence une sultone.
- 30 23. Utilisation selon l'une des revendications 17 à 22, caractérisée en ce que les unités comprenant un groupe bétaine présentent l'une des formules suivantes:



-(SPE)-

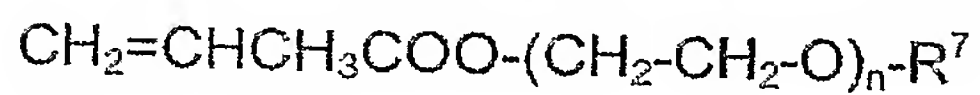


-(SPP)-



-(SHPE)-

24. Utilisation selon l'une des revendications 18 à 23, caractérisée en ce que les unités alcoxylées sont unités dérivant d'un monomère de formule suivante:



5 dans laquelle:

- n est un nombre entier ou moyen supérieur ou égal à 1,
- $\text{R}^7$  est une groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe tristyrylpnényl.

10 25. Utilisation selon la revendication 24 caractérisée en ce que :

- n est supérieur ou égale à 10 de préférence supérieur ou égal à 15, et

- R<sup>7</sup> est un groupe méthyle.

26. Utilisation selon la revendication 24, caractérisée en ce que :

- n est supérieur ou égal à 10, et

5 - R<sup>7</sup> est un groupe alkyle comprenant de 12 à 30 atomes de carbone, de préférence de 18 à 25.

27. Utilisation selon la revendication 24, caractérisée en ce que :

- n est supérieur ou égal à 10, et

10 - R<sup>7</sup> est un groupe tristyrylphenyl.

28. Polymère selon l'une des revendications 18 à 23, caractérisé en ce que:

- n est supérieur ou égal à 10, et

- R<sup>7</sup> est un atome d'hydrogène.

15

29. Utilisation selon l'une des revendications 17 à 28, caractérisée en ce que il ne comprend pas d'autres unités que les unités comprenant un groupe bétaine, et éventuellement les unités polyalcoylées.

20

30. Utilisation selon l'une des revendications 17 à 29, caractérisée en ce que le polymère présente une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 5000 g/mol et 100000 g/mol, en valeur relative, mesurée par GPC calibrée avec des étalons de polyoxyde d'éthylène.

25

31. Utilisation selon l'une des revendications 18 à 30, caractérisée en ce que le polymère comprend:

- de 65 à 99% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine

- de 55 à 1% en moles d'unités alcoylées,

de préférence:

30

- de 80 à 90% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine

- de 10 à 20% en moles d'unités alcoylées,

32. Utilisation selon l'une des revendications 17 à 31, caractérisée en ce que le fluide de forage est un fluide pour le forage d'un puits destiné à la récupération de pétrole et/ou  
35 de gaz.



33. Utilisation selon l'une des revendications 17 à 32 caractérisée en ce que la teneur en polymère dans le fluide de forage est comprise entre 0.1% et 10%, de préférence entre 0.1% et 5, et encore plus préférablement entre 1% et 3%.
- 5 34. Utilisation selon l'une des revendications 17 à 33, caractérisée en ce que l'agent d'inhibition de gonflement des argiles, est un agent de consolidation des parois du puits.
- 10 35. Utilisation selon l'une des revendications 17 à 33, caractérisée en ce que l'agent d'inhibition de gonflement des argiles est un agent d'inhibition de l'accrétion des roches forées déblayées.



**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11235\*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 03162
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 14675
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) POLYMERES ZWITTERIONIQUES COMPRENANT DES UNITES DE TYPE BETAÏNE ET UTILISATION DE POLYMERES ZWITTERIONIQUES DANS DES FLUIDES DE FORAGE		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  RHODIA CHIMIE 26 quai Alphonse Le Gallo F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	KARAGIANNI
	Prénoms	Katerina
Adresse	Rue	26 rue Barrault
	Code postal et ville	75013 PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 2	Nom	LABEAU
	Prénoms	Marie-Pierre
Adresse	Rue	30 rue Pradier
	Code postal et ville	75019 PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 3	Nom	KUBAT
	Prénoms	Radmila
Adresse	Rue	11 rue de Bagnolet
	Code postal et ville	75020 PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  13/02/04 Marc DELENNE Direction de la Propriété Industrielle		

